

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e
de Materiais – PPGE3M

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO
BIOMIMÉTICO SUPER-HIDROFÓBICO RETENTOR DE CAMADA DE
AR BASEADO NA PLANTA AQUÁTICA SALVINIA PARA REDUÇÃO
DE ARRASTO HIDRODINÂMICO**

ARIANNE OLIVEIRA DE ARAUJO

Engenheira de Materiais

Dissertação para obtenção de título de
Mestre em Engenharia

Porto Alegre - RS

2018

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e
de Materiais – PPGE3M

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO
BIOMIMÉTICO SUPER-HIDROFÓBICO RETENTOR DE CAMADA DE
AR BASEADO NA PLANTA AQUÁTICA SALVINIA PARA REDUÇÃO
DE ARRASTO HIDRODINÂMICO**

ARIANNE OLIVEIRA DE ARAUJO

Engenheira de Materiais

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Porto Alegre - RS

Julho 2018

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção de título na área de concentração Ciências e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientador: Prof. Dr. Antônio Shigueaki Takimi

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luís Henrique Alves Cândido

Profa. Dra. Mariana Pohlmann de Oliveira

Dra. Sabrina Arcaro

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, por ter acreditado no meu trabalho e confiado em mim. Agradeço sua disponibilidade, motivação e paciência. Muito obrigada pelos conhecimentos compartilhados, orientação e prestatividade.

Ao CNPq e PPGE3M, pela bolsa de estudos fornecidas e pela oportunidade de desenvolver um trabalho em uma instituição de prestígio e qualidade. E ao LACER por tudo a estrutura oferecida para a realização deste trabalho.

Ao meu coorientador e amigo do peito Prof. Dr. Antonio Takimi, que me ensinou a dar os primeiros passos nesta caminhada e com paciência e competência me instruiu durante todos os experimentos realizados neste trabalho. Obrigada por toda a ajuda.

À Fernanda (meu equilíbrio), por todo apoio e carinho e muita paciência durante as etapas que passei durante o mestrado. Pela sua incansável boa vontade em me ajudar, por perder noites de sono ao meu lado, compartilhando meus ideais e incentivando-me a prosseguir. Obrigada por estar sempre presente, sendo sempre mais do que posso esperar. Com todo o meu amor.

Agradeço também aos meus pais, Joseane e Jair, que sempre me motivaram e me deram todo o apoio em minhas escolhas. Obrigada por me ensinarem que a paciência é a maior virtude que podemos ter e me fazer entender que tudo tem um motivo e um momento certo para acontecer.

Agradecimento aos meus irmãos Ana Julia, Andréa, Daniel e Gabrielle por me incentivarem e torcerem para mim. Em especial a Ana Julia que pela atenção e disponibilidade para fazer algumas das figuras lindas para ilustrar minha dissertação.

Ao Ramau pela parceria e apoio do início ao fim deste mestrado e obrigada por todos os equipamentos que tu construístes para mim e que foram fundamentais para a concretização da parte experimental deste trabalho. E um agradecimento mais que especial a Lauren por todo apoio, conselhos, cafés, chocolates e pela amizade

incondicional nos bons e maus momentos. E também a minha amiga Marisa pela amizade e o companheirismo durante este período.

Um agradecimento especial a Laura Krebs pela grande (e imediata) ajuda que me foi dada na finalização deste trabalho.

Finalmente, e não menos importante, agradeço a todos os amigos e colegas do LACER pelo apoio e incentivo para eu concluir este trabalho e pelo agradável convívio durante estes anos.

RESUMO

A super-hidrofobicidade é uma característica presente em diversas superfícies encontradas na natureza, conferindo-lhes determinadas características como a autolimpeza. Um dos mais conhecidos exemplos de superfície super-hidrofóbica autolimpante é a da folha de Lótus, que apresenta uma camada de retenção de ar importante entre as cavidades da superfície. Essa retenção de camada de ar entre cavidades é característica marcante de determinadas superfícies super-hidrofóbicas, e tem atraído grande atenção nos últimos anos, por ser de alto interesse tecnológico, econômico e ecológico. Algumas espécies apresentam superfície que retêm essa camada de ar por apenas algumas horas, ou dias. Em outras espécies, porém, ela se mantém por longos períodos. Uma das superfícies mais complexas é a da samambaia flutuante *Salvinia*, que é capaz de manter uma camada de ar estável durante várias semanas, mesmo quando submersa na água. Diversos estudos têm sido promovidos para fins de desenvolver tecnologias capazes de promover a retenção de ar na superfície por períodos longos, as quais têm grande potencial de aplicação no setor naval, por exemplo, pois serviriam para reduzir o arrasto hidrodinâmico quando utilizadas no revestimento de embarcações, diminuindo o consumo de combustível. Neste trabalho, buscou-se obter, através da mimetização da estrutura da *Salvinia* e suas espécies, uma superfície super-hidrofóbica retentora de camada de ar capaz de reduzir o arrasto hidrodinâmico. Desenvolveram-se, para tanto, revestimentos formados em duas etapas: uma base formada por fibras de poliamida para gerar rugosidade – aplicadas por flocagem eletroestática –, as quais foram cobertas, via *spray*, por um organosilano (hidrofóbico). Então, foram caracterizadas as propriedades dos revestimentos quanto à morfologia, ângulo de contato, ângulo de rolamento e volume de ar preso na superfície, bem como realizados testes para verificar sua capacidade de redução de arrasto hidrodinâmico. Os revestimentos super-hidrofóbicos desenvolvidos neste trabalho apresentaram camada de ar sobre a superfície e os testes demonstraram redução de arrasto hidrodinâmico de até 30%.

Palavras-chaves: Superfícies super-hidrofóbicas. Efeito *Salvinia*. Biomimetismo. Redução de arrasto hidrodinâmico.

ABSTRACT

Super-hydrophobicity is a characteristic found in several surfaces of nature, which gives them certain features such as self-cleaning. One of the most well-known examples of a super-hydrophobic self-cleaning surface is the one present on the Lotus leaf, that contains an important layer of air retention between the cavities of the surface. This layer of air retention between cavities is a characteristic of some superhydrophobic surfaces, and has attracted a lot of attention recently, from technological, economic and ecological fields. Some species have a surface that holds this layer of air for only a few hours or days. Other species, however, maintain that for long periods of time. One of the most complex surfaces is the floating fern *Salvinia* - able to maintain a stable air layer for several weeks, even when submerged in water. Several studies have been carried out to develop technologies able to keep the air retention on surface for long periods, as they have a great potential to be applied in the naval sector, for instance, because they could reduce the hydrodynamic drag when used in the coating of boats, also reducing fuel consumption. The aim of this work is to obtain, by mimicking *Salvinia*'s structure and its species, a super-hydrophobic air-layer retaining surface, capable of reducing hydrodynamic drag. For this purpose, coatings composed in two stages were developed: a base composed by polyamide fibers to generate roughness - applied by electrostatic flocking - and covered by an organosilane (hydrophobic) spray. Then, the properties of the coatings were characterized in terms of morphology, angle of contact, rolling angle and volume of air hold on the surface, as well as tests to check their hydrodynamic drag reduction capacity. The super-hydrophobic coatings developed in this work have presented an air layer on surface and the tests has shown a hydrodynamic drag reduction for of up to 30%.

Keywords: Super-hydrophobic surfaces. *Salvinia* Effect. Biomimetism. Hydrodynamic drag reduction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Forças atuando em moléculas no interior e na superfície de uma gota de água.	21
Figura 2 – Desenho esquemático de uma gota com ângulo de contato θ_0	23
Figura 3 – Ângulo de contato com uma superfície lisa, modelo de Young.	25
Figura 4 – Ângulo de contato com uma superfície rugosa, modelo de Wenzel.	25
Figura 5 – Ângulo de contato com uma superfície rugosa, modelo Cassie-Baxter. .	27
Figura 6 – Esquema de gotas em superfícies com diferentes comportamentos de molhabilidade: a) super-hidrofílica; b) hidrofílica; c) hidrofóbica; d) super-hidrofóbica.	28
Figura 7 – A histerese angular é uma medida de super-hidrofobicidade dinâmica. Os ângulos de θ_a e θ_r podem ser medidos: (A) pela inclinação da superfície da gota; ou (B) pelo incremento e sucção de líquido na gota.	29
Figura 8 - Imagens de alguns exemplos da natureza que tem a capacidade de reter uma camada de ar na sua superfície: (a) asas da borboleta <i>Lysandra</i> (BARTHLOTT, 2016), (b) aranha d'água, (c) inseto aquático <i>Notonecta glauca</i> e (d) o inseto <i>Water Strider</i>	32
Figura 9 – Gotículas de água na folha de Lótus.	35
Figura 10 – Micrografias de MEV (em duas ampliações) da superfície foliar de <i>Lotus (Nelumbo nucifera)</i> , que consiste em uma microestrutura formada por células epidérmicas papilíferas, cobertas com túbulos da cera epicuticular na superfície, que criam uma nanoestrutura.	35
Figura 11 - Imagem de 4 espécies de <i>Salvinias</i> : (a) <i>Salvinia cucullata</i> , (b) <i>Salvinia mínima</i> , (c) <i>Salvinia oblongifolia</i> e (d) <i>Salvinia molesta</i>	41
Figura 12 - Estruturas superficiais das folhas de quatro diferentes espécies de <i>Salvinia</i> : (A) <i>S. molesta</i> , (B) <i>S. mínima</i> , (C) <i>S. cucullata</i> e (D) <i>S. oblongifolia</i> . Todas as imagens são obtidas por com o microscópio digital e mostradas na mesma escala.	42

Figura 13 – Esquema do Efeito Salvinia: pressão normal à esquerda; quando a pressão baixa (amarelo), as pontas hidrofílicas dos pelos (vermelho) fixam neles a interface ar-água e previnem a extração de bolhas de ar, conforme demonstrado à direita.	43
Figura 14 – Fluxograma do procedimento experimental.	50
Figura 15 – Imagem das fibras utilizadas: a) Fibra 1; b) Fibra 2; e c) Fibra 3, todas da marca Kamurtex (aumento 10x).	51
Figura 16 – Revestimento super-hidrofóbico comercial Ultra Ever Dry.	52
Figura 17 – Representação do processo de flocagem eletrostática.	54
Figura 18 – vista de topo e vista lateral do equipamento utilizado para aparar as pontas das fibras das amostras.....	57
Figura 19 – Foto do Goniômetro Digidrop utilizado para medição do ângulo de contato.	59
Figura 20 – Ensaio utilizado para medir o volume de ar na superfície.	60
Figura 21 – Desenho esquemático do canal de fluxo utilizado no estudo.	61
Figura 22 – Imagem da seção transversal da amostra estudada SF1, com aumento de 13,4x.....	63
Figura 23 – Imagem da seção transversal da amostra estudada SF2, com aumento de 13,4x.....	63
Figura 24 – Imagem da seção transversal da amostra estudada SF3, com aumento de 13,4x.....	64
Figura 25 – Imagem de topo das amostras: (a) SF1, (b) SF2 e (c) SF3, com aumento de 20x.	65
Figura 26 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras: (a) F1, (b) F2 e (c) F3, com ampliação de 150 vezes.	66
Figura 27 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras: (a) SF1, (b) SF2 e (c) SF3, com ampliação de 150 vezes, imagem de topo das amostras.	68
Figura 28 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra SF3, seção transversal da amostra, com ampliação de 100 vezes.	69

Figura 29 – Ângulo de contato médio das amostras caracterizadas: substrato; SIL: organosilano; UED: revestimento super-hidrofóbico comercial; SF1: revestimento com a fibra F1 e organosilano; SF2: revestimento com a fibra F2 e organosilano; e SF3: revestimento com a fibra F3 e organosilano.....	70
Figura 30 – Imagem da gota de água depositada sobre os revestimentos desenvolvidos (SF1, SF2 e SF3, respectivamente), durante a medida do AC.....	71
Figura 31 - Amostra do revestimento SF2 submersa na água, o brilho prateado é o indicativo da formação da camada de ar sobre a superfície.	73
Figura 32 – Volume de ar, em L/m ² , aprisionado na superfície de cada revestimento testado quando submersas na água as amostras.....	73
Figura 33 – Gráfico de redução de arraste para as amostras de F1, F2 e F3.....	76
Figura 34 – Valores da redução de arraste produzida pelos revestimentos F1 e SF1 em comparação a amostra referência.....	77
Figura 35 – Valores da redução de arraste produzida pelos revestimentos F2 e SF2 em comparação a amostra referência.....	78
Figura 36 – Valores da redução de arraste produzida pelos revestimentos F3 e SF3 em comparação a amostra referência.....	78
Figura 37 – Valores de redução de arraste produzidos pelos revestimentos testados: SF1, SF2, SF3 e UED.	80
Figura 38 - Imagem de topo da amostra SF3 antes e depois de ser aparada: as fotografias (a) e (b) mostram o revestimento SF3 com aumento de 13,4x e 80x, respectivamente; (c) e (d), por sua vez, consistem no revestimento SF3 com as fibras aparadas (NSF3), com au	83
Figura 39 - Imagens feitas com microscópio eletrônico da amostra aparada (NSF3): (a) seção transversal com ampliação de 100 vezes e (b) imagem de topo da amostra NSF3, com ampliação de 200 vezes.....	84
Figura 40 – Comparação dos valores da redução de arrasto medidos para os revestimentos SF3 e NSF3.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados morfológicos estruturais das espécies de <i>Salvinia</i> (média \pm desvio padrão).....	42
Tabela 2 – Informações sobre as fibras utilizadas no revestimento.....	51
Tabela 3 – Composição das amostras caracterizadas.	56
Tabela 4 – Valores de velocidade testadas.	62
Tabela 5 – Altura dos revestimentos SF1, SF2 e SF3.	64
Tabela 6 – Densidade de fibras por área.....	67
Tabela 7 – Valores de ângulo de rolamento obtidos.....	72
Tabela 8 – Comparação do volume de ar, densidade de fibra e altura dos revestimentos.....	74
Tabela 9 – Valores do revestimento SF3 antes e após o corte do topo das fibras (NSF3).....	82

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

θ	Ângulo de contato
Θ_o	Ângulo de contato aparente
Θ_A	Ângulo de avanço
Θ_{CB}	Ângulo de Cassie-Baxter
Θ_R	Ângulo de recuo
Θ_w	Ângulo de Wenzel
γ	Energia livre de superfície / tensão superficial
γ_{LV}	Tensão superficial líquido/vapor
γ_{SL}	Tensão superficial sólido/líquido
γ_{SV}	Tensão superficial sólido/vapor
AC	Ângulo de contato
f	Fração da área da superfície com que a gota entra em contato
F1	Fibra 1
F2	Fibra 2
F3	Fibra 3
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NSF3	Amostra com Fibra 3 e organosilano aparados
SF1	Fibra 1 e organosilano
SF2	Fibra 2 e organosilano
SF3	Fibra 3 e organosilano
SIL	Organosilano comercial
r	Fator de rugosidade
RA	Redução de arrasto
UED	Revestimento super-hidrofóbico comercial

- V1 Velocidade de 0,09 metros por segundo
- V2 Velocidade de 0,13 metros por segundo
- V3 Velocidade de 0,15 metros por segundo
- V4 Velocidade de 0,18 metros por segundo
- V5 Velocidade de 0,2 metros por segundo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	OBJETIVOS.....	19
2.1	OBJETIVO GERAL	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3	LIMITAÇÕES DA PESQUISA	20
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
4.1	TENSÃO SUPERFICIAL	21
4.2	ÂNGULO DE CONTATO.....	23
4.2.1	Modelo de Young.....	24
4.2.2	Modelo de Wenzel	25
4.2.3	Modelo de Cassie-Baxter.....	26
4.2.4	Molhabilidade.....	28
4.3	HISTERESE	28
4.4	RETENÇÃO DE AR NA SUPERFÍCIE	30
4.4.1	Exemplos na natureza	31
4.5	SUPER-HIDROFOBICIDADE	33
4.5.1	O Efeito Lótus	34
4.5.2	Obtenção de superfícies super-hidrofóbicas artificiais.....	36
4.5.3	Efeito Salvinia	40
4.5.3.1	Aplicações.....	44
4.5.3.2	Redução de arrasto hidrodinâmico por superfícies super-hidrofóbicas.....	45
4.5.3.3	Regulamentação para eficiência energética naval.....	47
5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	49
5.1	FLUXOGRAMA	49
5.2	MATERIAIS.....	50

5.2.1 Fibras.....	50
5.2.2 Organosilano	52
5.2.3 Revestimento super-hidrofóbico comercial	52
5.3 MÉTODOS	53
5.3.1 Preparo dos substratos.....	53
5.3.2 Deposição do revestimento	53
5.3.2.1 Flocagem Eletrostática	54
5.3.2.2 Deposição do Organosilano	55
5.3.3 Composição das amostras	56
5.3.4 Aparagem do revestimento.....	56
5.3.5 Aplicação do revestimento super-hidrofóbico comercial	57
5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	57
5.4.1 Microscopia Ótica (MO)	57
5.4.2 Microscopia Eletrônica (MEV).....	58
5.4.3 Ângulo de Contato (AC).....	58
5.4.4 Ângulo de Rolamento (Histerese).....	59
5.4.5 Volume de ar na superfície	59
5.5 MEDIÇÃO DA FORÇA DE ARRASTO HIDRODINÂMICO	60
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
6.1 ANÁLISE DAS AMOSTRAS POR MICROSCÓPIA ÓTICA.....	63
6.2 ANÁLISE DAS AMOSTRAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA (MEV)...	65
6.3 ÂNGULO DE CONTATO.....	69
6.4 ÂNGULO DE ROLAMENTO (HISTERESE).....	71
6.5 VOLUME DE AR NA SUPERFÍCIE.....	72
6.6 AVALIAÇÃO DO ARRASTO HIDRODINÂMICO	75
6.7 AVALIAÇÃO DA APARAGEM DAS FIBRAS E DO TESTE DE ARRASTE HIDRODINÂMICO.....	82

7	CONCLUSÃO	87
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

1 INTRODUÇÃO

Diversas superfícies encontradas na natureza – como, por exemplo, em asas de borboletas, folhas de plantas e muitas ervas daninhas – são altamente hidrofóbicas e autolimpantes, pois apresentam características que as tornam menos suscetíveis à molhabilidade (MA; HILL, 2006).

Molhabilidade é a propriedade pela qual se estima a capacidade de um líquido para aderir-se à superfície. Pode ser determinada a partir do ângulo que se forma entre o líquido e a superfície, denominado ângulo de contato. Quanto maior o ângulo de contato entre o líquido e a superfície, menor é a capacidade do líquido para molhá-la (MAYSER, 2013). Para que determinada superfície seja classificada como super-hidrofóbica – isto é, sobre a qual o líquido não irá aderir-se –, é necessário que ela apresente ângulo de contato maior do que 150° (MAYSER, 2013).

Um dos mais conhecidos exemplos de superfície super-hidrofóbica autolimpante encontrada na natureza é a da folha de Lótus (*Nelumbo nucifera*), que combina uma rugosidade micrométrica (papilas) com uma camada de cera de escala nanométrica, formando uma estrutura que, somada à baixa energia de superfície provocada pela camada de cera, ocasiona retenção de ar entre as cavidades da superfície, originando a super-hidrofobicidade (BARTHLOTT; NEINHUIS, 1997; SAMAHA; TAFRESHI; GAD-EL-HAK, 2012).

A retenção da camada de ar entre as cavidades da superfície é característica marcante das superfícies super-hidrofóbicas e tem atraído grande atenção nos últimos anos, justamente por ser de alto interesse tecnológico, econômico e ecológico (BARTHLOTT et al., 2010). Esse interesse decorre do fato de que uma camada de ar pode servir para reduzir o atrito entre a água e uma superfície sólida (DITSCHKE et al., 2015).

Tal camada de ar, em algumas espécies da fauna e flora, pode durar apenas algumas horas ou dias; em outras espécies, entretanto, pode manter-se durante longos períodos (BALMERT et al., 2011). Uma das superfícies mais complexas é a da samambaia flutuante *Salvinia* – classificada em diversas espécies, conforme os

respectivos tricomas –, que é capaz de manter uma camada de ar estável durante várias semanas, quando submersa na água (KOCH; BHUSHAN; BARTHLOTT, 2009).

Estudos acerca do tema mostraram que, para o acondicionamento de ar permanente, a superfície deve conter cinco características: (1) hidrofobicidade; (2) nanoestruturação; (3) conter estruturas semelhantes a pelos (tricomas) na altura micro a milimétrica; (4) apresentar estruturas adicionais como cristais ou cera; e (5) serem elásticas. A combinação desses cinco itens pode ser chamada de Efeito Salvinia e abre um amplo campo de possibilidades técnicas (MAIL et al., 2015).

Diversos autores, como Barthlott et al. (2010), Hunt e Bhushan (2011), têm promovido estudos e pesquisas visando desenvolver tecnologias capazes de promover a retenção de ar numa superfície por longos períodos.

Até hoje, várias tecnologias e técnicas têm sido desenvolvidas e utilizadas a fim de fabricar superfícies super-hidrofóbicas artificiais, como eletrofiação, eletrodeposição, eletropulverização, litografia, montagem de camada sobre camada, revestimento de pulverização, processo sol-gel, entre outras (YAN; GAO; BARTHLOTT, 2011).

O revestimento por pulverização apresenta-se como uma boa opção para fabricar tais superfícies, devido à sua simplicidade, escalabilidade, velocidade e compatibilidade com diversos substratos. Tal método, aliás, tem sido amplamente utilizado para a preparação de pintura ou revestimento industrial em grandes áreas de superfície.

Há grande potencial de aplicação dessas tecnologias no setor naval, por exemplo – que é responsável por aproximadamente 80% do transporte mundial de mercadorias e 3% das emissões mundiais de CO₂ –, já que serviriam para reduzir o arrasto hidrodinâmico quando utilizadas no revestimento de navios. A redução do arrasto hidrodinâmico traz como consequências a diminuição do consumo de combustível por viagem – reduzindo também, portanto, a emissão de gases causadores do efeito estufa –, além de prevenir a formação de incrustações e a emissão de ruídos.

Sabe-se que uma das grandes causas da degradação ambiental nas últimas décadas é a desenfreada emissão dos gases causadores do efeito estufa. Não é por

menos que, no mês de abril de 2018, foi formalizado um acordo entre os países membros da Organização Marítima Internacional (OMI), visando reduzir pela metade, até o ano 2050, a emissão de gases-estufa pela indústria marítima mundial.

Na Alemanha, em maio de 2018, pesquisadores do Centro Fraunhofer de Logística e Serviços Marítimos lançaram o projeto AIRCOAT, que tem por objetivo desenvolver um revestimento biomimético para casco de navios, baseado no Efeito Salvinia, que reduza a resistência dos navios ao atrito. Tal projeto receberá um subsídio total de 5,3 milhões de euros para desenvolver o protótipo, conforme notícia veiculada no sítio eletrônico do referido centro de pesquisa.

A Marinha Americana também pesquisa, atualmente, novo revestimento retentor de camada de ar, que poderia ser usado em submarinos e navios para ajudá-los a deslizar mais facilmente na água, reduzindo custos de combustível (BERGMAN, 2018).

Só cresce, portanto, a importância de estudos e pesquisas que visem ao desenvolvimento de tecnologias capazes de promover melhoria na eficiência energética do setor naval. No presente trabalho, buscou-se justamente desenvolver um revestimento super-hidrofóbico, retentor de camada de ar, baseado no Efeito Salvinia, vislumbrando especialmente a sua aplicação em cascos de embarcações, já que, uma vez formada a camada de ar já referida, tal revestimento serviria à redução do arrasto hidrodinâmico, promovendo melhoras importantes na eficiência energética.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é estudar e avaliar formas inovadoras de mimetizar a estrutura da planta aquática *Salvinia* em substratos de engenharia, na forma de um revestimento super-hidrofóbico retentor de camada de ar, que sirva a reduzir o arrasto hidrodinâmico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtenção de revestimentos super-hidrofóbico formado por duas etapas: aplicação de fibras por flocagem eletrostática e recoberto, via spray, com organosilano para a mimetização da estrutura foliar da planta aquática *Salvinia*;
- Caracterizar os revestimentos desenvolvidos quanto à morfologia, ao ângulo de contato, ângulo de rolamento com a água e ao volume de ar preso na sua superfície;
- Investigação do comportamento do revestimento em relação ao arrasto hidrodinâmico em escala laboratorial.

3 LIMITAÇÕES DA PESQUISA

A investigação científica realizada neste trabalho apresenta limitações quanto à sua interpretação. Entre elas, destaca-se o seguinte:

- As fibras utilizadas foram fornecidas pela empresa Ortiz – Kamurtex, ficando o experimento adstrito às fibras que a empresa tinha à disposição. Isso limitou as opções no que tange aos comprimentos e material das fibras. Fibras de comprimentos e materiais diversos podem ocasionar resultados diferentes quando processados nas mesmas condições.
- A geometria do corpo de prova foi escolhida e desenvolvida para melhor aplicação do revestimento criado. Geometrias diferentes podem dar resultados de redução de arrasto diferentes do que os apresentados neste trabalho.
- Devido ao teste de arraste hidrodinâmico ter sido desenvolvido em escala laboratorial e às limitações do canal utilizado, foi possível realizar a medição da força de arrasto somente em fluxo turbulento e em velocidades abaixo daquelas comumente praticadas por embarcações.
- O adesivo utilizado neste trabalho para aplicar o revestimento no corpo de prova não se mostrou o ideal para os experimentos feitos. Durante os testes de redução de arrasto, houve perda de fibras que não foram mensuradas.
- O equipamento de flocagem foi montado em laboratório, apresentando voltagem limite não muito alta. Equipamentos com voltagens diferentes podem apresentar resultados distintos.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 TENSÃO SUPERFICIAL

Na interface de um corpo ou de uma fase, produzem-se fenômenos que não ocorrem no interior deles, já que na interface existe um desequilíbrio de forças.

Em um líquido, por exemplo, as moléculas no seu interior beneficiam-se das interações com todas as moléculas vizinhas e encontram-se em um estado “favorável”, já que as forças coesivas são compartilhadas entre todas elas e a resultante das forças é nula. As moléculas da superfície do líquido, por outro lado, estão num estado de energia “desfavorável”, perdendo cerca da metade de suas interações coesivas e exibindo forças atrativas mais fortes sobre as suas vizinhas mais próximas (Figura 1). Assim, a energia na superfície é substancialmente maior, pois há número menor de ligações entre as moléculas vizinhas (NOSONOVSKY; BHUSHAN, 2009).

Tal aumento das forças intermoleculares na superfície é chamado de tensão de superfície. Essa é a razão fundamental de os líquidos ajustarem a sua forma, a fim de expor a menor área de superfície possível (DE GENNES; BROCHARD-WYART; QUÉRÉ, 2004).

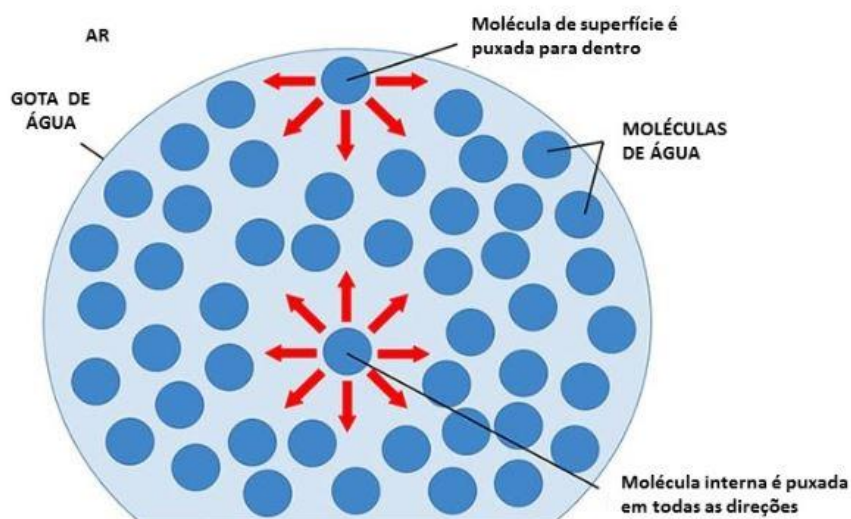


Figura 1 – Forças atuando em moléculas no interior e na superfície de uma gota de água.
 FONTE: adaptado de <http://www.vivacepanorama.com/surface-tension/>.

Para os sólidos, definiu-se uma magnitude semelhante à tensão de superfície: a energia livre de superfície, que se constitui no excesso de energia livre por unidade de área de um determinado material. Esse excesso de energia decorre, como no caso dos líquidos, do desequilíbrio das ligações atômicas livres na superfície, que as tornam suscetíveis à adsorção de espécies (HOUMARD, 2009a).

É devido a isso que as superfícies são sempre regiões de maior energia. E é justamente a diferença entre as energias havidas na superfície dos materiais e no interior deles que representa a *energia de superfície* ou *tensão superficial*.

De acordo com a primeira lei da termodinâmica, a energia da superfície – escrita em termos da temperatura (T), entropia (S), pressão (P), área (A), volume (V), potencial químico (μ), número de moléculas (N) e tensão superficial (γ) – é dada por (CAREY, 1992):

$$U = TS - PV + \gamma A + \mu N \quad \text{Equação 1}$$

Para um sistema em que a energia é dada por essa equação (1), a função (ou energia livre) de Gibbs será representada pela equação (2) abaixo:

$$G = \gamma A - PV \quad \text{Equação 2}$$

Da Equação (2) decorre a definição da tensão superficial (γ), em termos de energia, conforme mostra a equação (3) a seguir (CAREY, 1992):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,V,P,N} = \gamma \quad \text{Equação 3}$$

É possível calcular a tensão superficial crítica ou a energia livre da superfície de um sólido depositando líquidos diversos sobre a superfície e medindo os ângulos

de contato formados. Esse parâmetro serve para quantificar as características do sólido e indicar as interações intermoleculares entre ele e determinado líquido.

Uma superfície sólida que apresente energia superficial maior do que a tensão superficial de um líquido depositado sobre ela ficará completamente molhada. Isso porque a adesão entre os dois dominará sobre a coesão das moléculas do líquido, fazendo com que a gota se espalhe sobre a superfície até que o ângulo de contato entre elas seja de 0° (LAMOUR *et al.*, 2010).

Por outro lado, se o substrato tem uma energia de superfície relativamente alta, mas menor do que a tensão superficial do líquido, a superfície ficará molhada, e o ângulo de contato resultante será entre $0^\circ < \theta < 90^\circ$ (LAMOUR *et al.*, 2010).

Ainda, se a energia de superfície do sólido for baixa, ela ficará pouco molhada e a adesão da gota será baixa, resultando em ângulos de contato mais amplos ($>90^\circ$). (LAMOUR *et al.*, 2010).

4.2 ÂNGULO DE CONTATO

Ângulo de contato aparente é o ângulo formado entre a tangente do contorno da superfície da gota e a interface líquido/sólido, tal qual ilustrado na Figura 2. Ou seja, esse ângulo se forma entre as retas que tangenciam as interfaces líquido-gás e sólido-líquido, sendo o único ponto em que todos os meios (líquido, sólido e gás) entram em contato (LUZ; RIBEIRO; PANDOLFELLI, 2008). A análise tangencial da gota de líquido em relação à superfície permite avaliar o grau de interação entre o fluido e a superfície sólida.

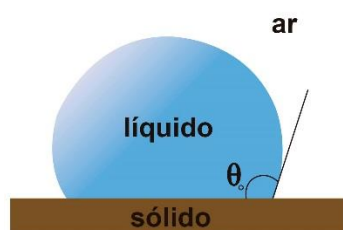


Figura 2 – Desenho esquemático de uma gota com ângulo de contato θ_0 .
FONTE: elaborada pela autora.

Utiliza-se bastante o ângulo de contato para aferir o grau de molhabilidade de um sólido, através da adição de pequenas quantidades de líquido sobre sua superfície. Seu valor pode ser medido de diversas formas, dependendo do tipo de rugosidade da superfície e as tensões superficiais dela (LUZ; RIBEIRO; PANDOLFELLI, 2008).

Se a gota estiver em contato com uma superfície lisa, plana e homogênea, o valor do ângulo de contato será medido pela equação de Young (4); por outro lado, tratando-se de superfície rugosa, pelas equações de Wenzel (6) ou Cassie-Baxter (7).

4.2.1 Modelo de Young

A gota d'água depositada sobre uma superfície lisa fará com que o ângulo de contato dependa do equilíbrio das tensões existentes no ponto de contato entre as três fases envolvidas (vapor, sólido e líquido), e o valor do ângulo de contato, por sua vez, dependerá das energias do sistema.

Abaixo, está a equação de Young (4), que, no equilíbrio, relaciona essas energias:

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad \text{Equação 4}$$

Onde γ_{LV} é a tensão líquido-vapor, γ_{SV} é tensão sólido-vapor e γ_{SL} é a tensão superficial sólido-líquido – que representam as tensões superficiais na fronteira entre líquido, sólido e vapor. Já o θ é o ângulo de contato de Young.

A equação de Young descreve a inter-relação de estado de equilíbrio de forças em que o ângulo de contato se auto ajusta, de forma que o somatório de forças seja nulo.

A Figura 3 representa uma superfície lisa em contato com uma gota, suas tensões superficiais e o ângulo de contato:

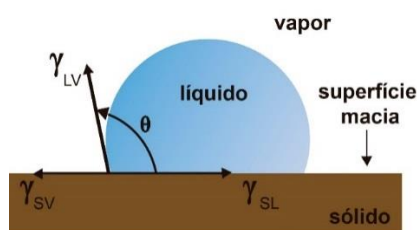


Figura 3 – Ângulo de contato com uma superfície lisa, modelo de Young.
FONTE: elaborada pela autora.

4.2.2 Modelo de Wenzel

Wenzel propôs um modelo que considera a influência da rugosidade da superfície sólida sobre o ângulo de contato aparente (WENZEL, 1936). Sua conclusão, ao estudar essa influência, foi no sentido de que “o efeito da rugosidade é aumentar as propriedades de molhabilidade do sólido” (WENZEL, 1936). O seu raciocínio partia da ideia de que, numa unidade de área superficial rugosa, existe mais área, e, portanto, maior energia de superfície do que em uma mesma unidade de área superficial lisa.

Utiliza-se esse modelo para superfícies rugosas, em cujas asperezas a gota penetra, ocupando, assim, maior área de superfície (Figura 4).

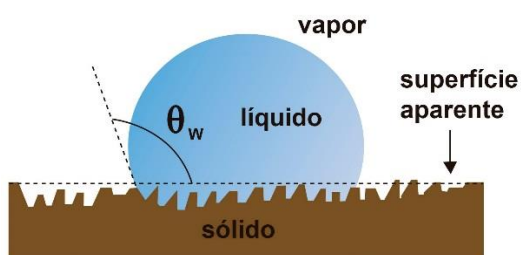


Figura 4 – Ângulo de contato com uma superfície rugosa, modelo de Wenzel.
FONTE: elaborada pela autora.

Wenzel caracterizou esse tipo de superfície através de um parâmetro adicional: o fator de rugosidade “ r ” – que será sempre maior ou igual a 1 –, calculado pela razão entre a área real da superfície e sua projeção, como representado na seguinte equação (5):

$$r = \frac{A_{real}}{A_{projetada}}$$

Equação 5

Por área real, supõe-se a possibilidade de que uma superfície seja esticada, de modo a eliminar toda e qualquer aspereza, tornando-a lisa. Já a área projetada, por sua vez, corresponde à área da superfície antes dela ser esticada (rugosa, portanto). Em superfícies rugosas, a área real sempre será maior do que a área projetada (WENZEL, 1936), e, com o acréscimo de rugosidade à superfície, alteram-se as tensões superficiais totais.

Wenzel (1936) afirma que a fórmula da energia livre em superfície sólida, quando o ângulo de contato for maior do que 90°, corresponde à multiplicação do ângulo de contato pelo fator “ r ”, sendo, assim, o modelo de Wenzel representado por:

$$\cos \theta_w = r \cdot \cos \theta$$

Equação 6

Onde θ_w é o ângulo de Wenzel, “ r ” é o fator de rugosidade e θ inclui as energias de superfícies descritas pela equação de Young (4). Desta forma, a contribuição da rugosidade está contida dentro do fator “ r ”, e o efeito da energia de superfície em θ . Assim, tanto um aumento no fator “ r ”, quanto um decréscimo da energia livre de superfície (θ), acarretarão o aumento do valor de θ_w .

4.2.3 Modelo de Cassie-Baxter

Cassie e Baxter (1944), por sua vez, alguns anos mais tarde, propuseram novo modelo para descrever ângulos de contato, baseado na hipótese de que a gota, numa superfície rugosa, não penetre nas suas cavidades, mas, sim, forme uma camada de ar entre ela e a superfície. Ou seja, a gota se prenderia à superfície, mas no topo das rugosidades, permitindo que bolsas de ar fiquem presas entre a superfície e a gota, tal qual demonstrado na Figura 5:

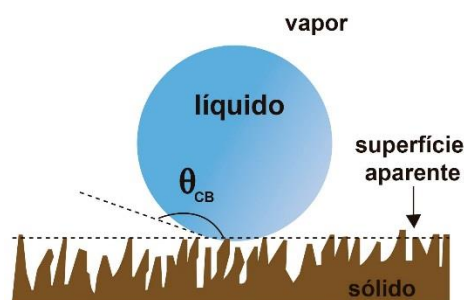


Figura 5 – Ângulo de contato com uma superfície rugosa, modelo Cassie-Baxter.
 FONTE: elaborada pela autora.

O ângulo de contato varia conforme cada espécie de superfície. Isto é, cada superfície possui características próprias e, então, ângulos de contato diferentes (BHUSHAN, 1999, 2002, 2011a; NOSONOVSKY; BHUSHAN, 2008a).

No modelo Cassie-Baxter, a área de superfície em contato com a gota é menor do que seria em uma superfície plana ou áspera descrita pelo modelo de Wenzel (considerando uma gota de mesmo volume e ângulo de contato aparente).

Ou seja, verifica-se, no modelo Cassie-Baxter, uma redução da área de superfície de contato, conforme representado na seguinte equação (7):

$$\cos \theta_{CB} = f(\cos \theta + 1) - 1 \quad \text{Equação 7}$$

Onde “ f ” representa a fração de área da superfície que entra em contato com a gota.

Quer dizer, a obtenção de superfícies super-hidrofóbicas, conforme os modelos de Wenzel e Cassie-Baxter, condiciona-se à utilização de um material que tenha rugosidade singular e ângulo de contato bastante alto. Nesses dois modelos, os ângulos de contato obtidos são maiores do que aqueles encontrados para a superfície lisa pelo modelo de Young, e ambos formam a base teórica para o estudo da super-hidrofobicidade.

4.2.4 Molhabilidade

Molhabilidade é a propriedade que permite estimar a capacidade de um líquido para aderir-se a uma superfície. Em outras palavras, é a capacidade que o líquido apresenta para molhar uma superfície.

Quanto maior o ângulo de contato (θ) entre a superfície e o líquido, menor é a capacidade que o líquido tem de molhá-la.

A Figura 6, a seguir, demonstra as quatro categorias em que se classificam as superfícies, quanto a sua propensão à molhabilidade: (a) **superfície super-hidrofílica**: completamente molhável, é aquela cujo ângulo de contato tem valor menor que 10° ; (b) **superfície hidrofílica**: tem ângulo de contato maior que 10° e menor que 90° ; (c) **superfície hidrofóbica**: seu ângulo de contato varia entre 90° e 150° ; e (d) **superfície super-hidrofóbica**: sobre ela, o líquido não apresenta molhabilidade, apresentando ângulo de contato maior de 150° (MAYSER, 2013).

Veja-se:

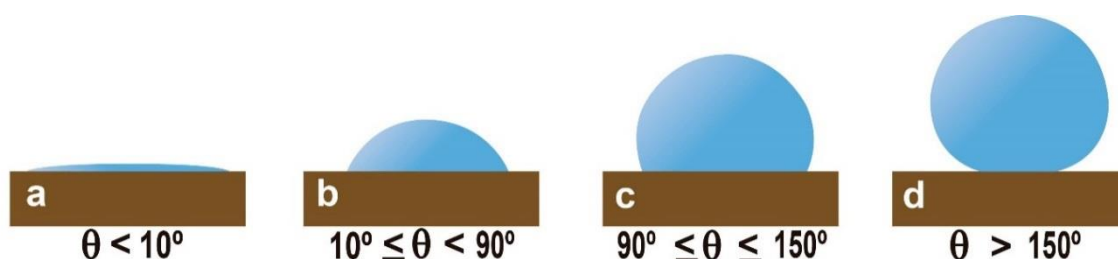


Figura 6 – Esquema de gotas em superfícies com diferentes comportamentos de molhabilidade: a) super-hidrofílica; b) hidrofílica; c) hidrofóbica; d) super-hidrofóbica.

FONTE: elaborada pela autora.

4.3 HISTERESE

Enquanto uma gota se acomoda sobre uma superfície, o comportamento do ângulo de contato é bastante ativo, e, embora seja fácil medi-lo, há diversos fatores que influenciam na sua interpretação (EXTRAND, 2004), como, por exemplo, a existência de dois ângulos estáveis na superfície.

Consideremos uma gota de água depositada sobre uma superfície plana e que, posteriormente, se adicione mais água a essa gota. Conforme se adicione mais e mais água à gota, aumenta-se o valor do ângulo de contato entre ela e a superfície; quando o valor do ângulo de contato atingir determinado valor crítico, ter-se-á, também, o avanço da linha de contato entre a gota e a superfície. Esse valor crítico denomina-se ângulo de avanço (θ_a). Com isso, a diferença entre o ângulo de avanço e o ângulo de contato de Young nos fornece o valor da histerese angular para uma superfície plana (DE GENNES; BROCHARD-WYART; QUÉRÉ, 2004).

Ocorre que, no caso de superfícies rugosas, além de possuírem um determinado ângulo de avanço, elas também possuem um ângulo de recuo (θ_r). A diferença entre tais ângulos representa a histerese angular ($\Delta\theta$). Se a histerese angular da superfície for menor do que 10° , tal superfície apresentará característica de super-hidrofobicidade dinâmica.

Existem duas formas de medir a histerese angular, representadas na Figura 7: a primeira delas (A) é pela inclinação do plano da gota; a segunda, (B) é aumentando e diminuindo o volume da gota – método de sucção da gota; obtendo-se um ângulo de deslize. A estrutura da superfície influencia no ângulo de deslize, bem como no ângulo de contato. Desse modo, uma gota d'água depositada numa superfície lisa terá comportamento diferente de quando estiver sobre uma superfície rugosa estruturada nos estados Wenzel ou Cassie-Baxter.

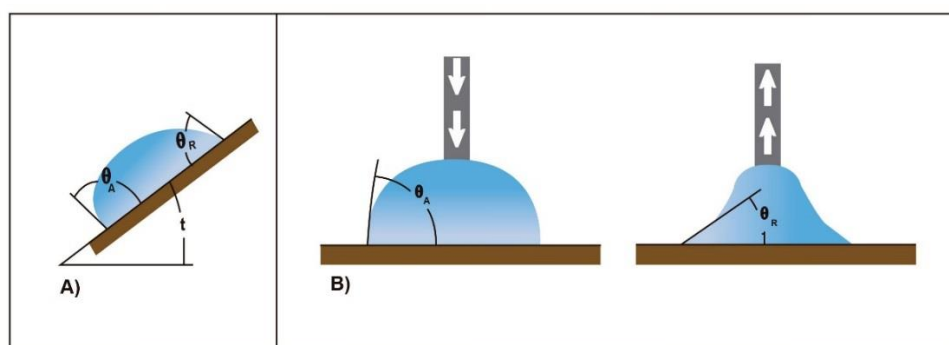


Figura 7 – A histerese angular é uma medida de super-hidrofobicidade dinâmica. Os ângulos de θ_a e θ_r podem ser medidos: (A) pela inclinação da superfície da gota; ou (B) pelo incremento e sucção de líquido na gota.

FONTE: adaptado de <http://www.ramehart.com/contactangle.htm>.

Os resultados dos experimentos denotam que a gota desliza mais facilmente sobre a superfície estruturada no estado Cassie-Baxter – se comparada à superfície lisa no estado Young –, por conta da menor área de contato entre a gota e a superfície, resultante do ar preso entre as cavidades. Na superfície do tipo Wenzel, por sua vez, as gotas não deslizam, pois acabam presas nas cavidades da superfície mesmo quando o ângulo de inclinação for bastante elevado.

Em outras palavras: no modelo de Wenzel, as gotas de água prendem-se à superfície, havendo alta histerese de ângulo de contato. Tendo em vista que as gotas não deslizam sobre a superfície, medir o ângulo de deslizamento não se configura na melhor forma de calcular a histerese nesse caso.

Já no modelo Cassie-Baxter, há uma área de contato mínima entre a gota e a superfície sólida, verificando-se baixa força adesiva entre elas, podendo as gotas soltarem-se facilmente. Nessa hipótese, pode-se calcular a histerese a partir da medição do ângulo de deslizamento.

Conclui-se, portanto, que o ângulo de deslize se relaciona com a histerese da gota. Os valores de histerese são mais baixos na superfície no estado Cassie-Baxter, já que nesta a gota desliza com mais facilidade.

As folhas de Lótus são exemplos de superfícies super-hidrofóbicas no modelo Cassie-baxter e exibem alto ângulo de contato e baixa histerese, dando origem ao efeito de autolimpeza (WANG; JIANG, 2007; LAFUMA; QUÉRÉ, 2003).

4.4 RETENÇÃO DE AR NA SUPERFÍCIE

Uma das características marcantes de superfícies super-hidrofóbicas é a capacidade que elas apresentam de reter um filme de ar sobre elas quando submersas em água.

As superfícies de retenção de ar têm atraído maior atenção nos últimos anos e são de alto interesse tecnológico, econômico e ecológico (BARTHLOTT *et al.*, 2010; MOOSMANN *et al.*, 2017), já que uma camada de ar pode diminuir o atrito causado pela água que flui sobre uma superfície sólida (DITSCHKE *et al.*, 2015). Esse filme de

ar, em algumas espécies, pode perdurar por apenas alguns dias; por outro lado, outras espécies apresentam superfícies capazes de manter essa camada de ar durante longo períodos (BALMERT *et al.*, 2011).

Observou-se que um corpo de água em movimento “escorrega” sobre uma interface ar-água, ao passo que “adere” a uma superfície sólida. Portanto, se a porcentagem da superfície coberta por ar for suficientemente alta, uma superfície super-hidrofóbica pode causar o chamado “efeito deslizante”, resultando em uma redução na resistência ao atrito exercida na superfície (SAMAH; TAFRESHI; GAD-E-HAK, 2012).

Como pré-requisito para formar esta camada de ar na superfície, é necessário que ela se apresente no estado de molhabilidade Cassie-Baxter e possua uma química de superfície hidrofóbica e rugosidade estruturada (MAYSER, 2013).

Outros fatores relevantes para a persistência dessa camada de ar são a elasticidade e a densidade das estruturas (MUNDO *et al.*, 2016). A elasticidade é importante para evitar o molhamento da superfície quando houver variações de pressão. Já uma alta densidade de estruturas aumenta o número de apoios da interface água-ar e, conseqüentemente, aumenta a estabilidade da camada de ar (MAYSER, 2013).

4.4.1 Exemplos na natureza

Na natureza, existem várias espécies de plantas e animais que possuem superfícies de estrutura complexa capazes de manter, quando sob a água, uma camada de ar durante períodos curtos ou prolongados de tempo.

Esse filme de ar cumpre várias funções: desde a respiração subaquática e redução da contaminação da superfície por microorganismos, até o desempenho da locomoção na água ou a sustentação do impacto das gotas de chuva (HSU; WOAN; SIGMUND, 2011). Plantas e animais que vivem na superfície da água desenvolveram superfície retentora de ar para evitar o molhamento e/ou a submersão (BARTHLOTT *et al.*, 2010; MAYSER, 2013).

Neinhuis e Barthlott já investigaram mais de 200 espécies de plantas repelentes à água e descobriram que a maioria delas apresenta superfície hierárquica, composta de células epidérmicas papulosas e convexas e uma camada densa de cera epicuticular – que fornece a base da super-hidrofobicidade. Também viram que a repelência à água das plantas está concentrada em espécies herbáceas, raramente se vendo essa característica em árvores (NEINHUIS; BARTHLOTT, 1997).

Como exemplos de espécies da fauna e da flora que têm capacidade de retenção de ar, pode-se citar as asas de borboletas (Figura 8) e folhas de plantas como repolho e agrião indiano, bem como algumas plantas indesejáveis, como o tojo (*Ulex europeus*) e muitas ervas daninhas, que têm folhas com superfícies cerosas que dificultam o seu molhamento (MA; HILL, 2006).

A chamada aranha-d'água (*Argyroneta aquática*) é conhecida por submergir e pescar de baixo d'água, possuindo uma camada de ar aprisionada, que serve como suprimento de ar (HSU; WOAN; SIGMUND, 2011). O corpo da aranha-d'água é densamente coberto por pelos curtos que prendem o ar quando ela fica submersa e permite que ele transporte as bolhas de ar (Figura 8).

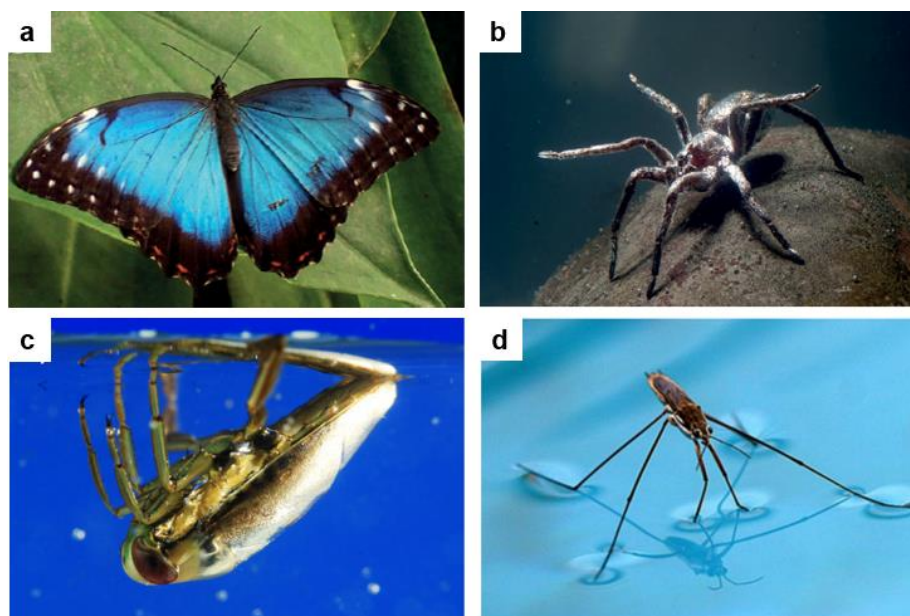


Figura 8 - Imagens de alguns exemplos da natureza que tem a capacidade de reter uma camada de ar na sua superfície: (a) asas da borboleta *Lysandra* (BARTHLOTT, 2016), (b) aranha d'água, (c) inseto aquático *Notonecta glauca* e (d) o inseto Water Strider.

FONTE: adaptado de BARTHLOTT, 2016; MOOSMANN, 2017; SAMAHA, 2012.

Outro exemplo é o inseto aquático *Notonecta glauca* (Figura 8), com sua estrutura dupla de pelos mais longos e um “tapete” denso das chamadas microvilosidades (MOOSMANN *et al.*, 2017). Também existem os insetos da família *Gerridae*, que vivem em lagoas e riachos e são conhecidos como *Water Striders* (Figura 8), isto é, são capazes de caminhar sobre a superfície da água devido à grande repelência das suas pernas, que possuem milhares de cerdas minúsculas com finas estruturas de nano sulcos. Essas cerdas e nano sulcos podem prender muitas bolhas de ar sob a água e fornecer uma grande força de apoio para o inseto parar ou correr sobre a superfície de água (BAI *et al.*, 2014).

Por fim, salienta-se que uma das superfícies de plantas mais complexas é exibida pela samambaia flutuante *Salvinia*, que é capaz de manter uma camada de ar estável debaixo d'água por várias semanas.

4.5 SUPER-HIDROFOBICIDADE

A característica de super-hidrofobicidade decorre da combinação da energia livre apresentada pela superfície e de sua rugosidade. Uma superfície que apresenta baixa energia de superfície e que possui rugosidade formada por micro e/ou nano estruturas constitui-se numa superfície super-hidrofóbica.

A super-hidrofobicidade de uma superfície pode ser classificada como: (1) estática, caso a superfície apresente um ângulo de contato maior do que 150° ; ou (2) dinâmica, se – além do ângulo de contato maior que 150° – a superfície apresentar, também, uma baixa histerese angular.

Dito isto, impõe-se observar que uma superfície super-hidrofóbica dinâmica (isto é, diferenciada pelo fato de possuir baixo valor de histerese angular) apresenta a propriedade de autolimpeza, que é a capacidade de retirar as partículas de sujeira depositadas sobre ela apenas com a ajuda de gotas de água, ao contrário das superfícies convencionais, que têm adesão mais forte à sujeira (NOSONOVSKY; BHUSHAN, 2009).

Superfícies biológicas são a base da descoberta da super-hidrofobicidade e tornaram-se modelos para o desenvolvimento de superfícies biomiméticas (MOOSMANN et al., 2017; ZHANG; LV, 2015).

4.5.1 O Efeito Lótus

Em milhões de anos, superfícies super-hidrofóbicas otimizadas evoluíram em plantas e animais, que agora servem como modelos para o desenvolvimento de materiais biomiméticos¹. O exemplo clássico é o da superfície autolimpante da folha de Lótus (*Nelumbo nucifera*).

Barthlott, já na década de 1970, estudava super-hidrofobicidade e propriedade autolimpante, vindo a registrar o denominado Efeito Lótus, que pode ser explicado nos seguintes termos: as folhas da planta aquática Lótus – de nome científico *Nelumbo nucifera* – têm a capacidade de repelir as gotas d'água, que deslizam sobre sua superfície e acabam por carregar consigo as sujeiras nela depositadas (Figura 8), promovendo a limpeza dessa superfície (BARTHLOTT; NEINHUIS, 1997; FERRARI; BENEDETTI, 2015). A planta aquática Lótus é vista como símbolo de pureza, visto que, mesmo sendo uma espécie que cresce no meio da água barrenta em pântanos e águas rasas, apresenta-se sempre limpa.

Hoje, existem muitas aplicações para o Efeito Lótus, desde as mais tradicionais (como para a confecção de tintas autolimpantes e de revestimentos para vidro e têxteis), até mesmo outras menos usuais, como, por exemplo: para a composição de aditivo para pesticida; o desenvolvimento de superfícies não adesivas para microdispositivos; na área de microfluídica; na conversão e conservação de energia; e em superfícies subaquáticas de autolimpeza sustentáveis (NOSONOVSKY; BHUSHAN, 2009).

¹O conceito de biomimética foi proposto pelo engenheiro biomédico Otton H. Schmitt em 1950, que faz referência à união das palavras gregas *bios* (vida) e *mimesis* (imitação), ou seja, imitação da vida. O termo "biomimética", contudo, foi popularizado pela cientista e autora Janine Benyus, em seu livro *Biomimicry: Innovation Inspired by Nature* (1997), que definiu biomimética como uma "nova ciência que estuda os modelos da natureza e depois imita ou se inspira nesses projetos e processos para resolver problemas humanos". Benyus sugere olhar para a natureza como um "modelo, medida e mentor" e enfatiza a sustentabilidade como um dos objetivos da biomimética (BENYUS, 1997).

Ressalta-se que as folhas de Lótus combinam uma rugosidade micrométrica (papilas) e uma camada densa de cera (cristais de cera) com escala nanométrica – as quais, atuando em conjunto, reduzem a área de contato das gotas de água com a superfície. Além disso, a cera provoca baixa energia da superfície (tornando-a hidrofóbica), o que, somado às rugosidades micro e nano, ocasiona retenção de ar entre as cavidades da superfície e gera ângulo de contatos acima de 150° nas folhas de Lótus (SAMAHA; TAFRESHI; GAD-EL-HAK, 2012; SAJADINIA; SHARIF, 2010), dando origem à super-hidrofobicidade e, conseqüentemente à característica de autolimpeza.

Ou seja, devido às rugosidades micro e nano, a área de contato entre as partículas de sujeira e a superfície da folha é drasticamente reduzida. Assim, a aderência entre as partículas e a superfície é menor do que aquela entre as partículas e as gotas de água, facilitando a remoção das partículas (SAMAHA; TAFRESHI; GAD-EL-HAK, 2012).

Na Figura 9, observam-se gotas d'água sobre a superfície de uma folha de Lótus. Já a Figura 10 demonstra a superfície rugosa da folha recoberta por cera.



Figura 9 – Gotículas de água na folha de Lótus.

FONTE: <https://www.flickr.com/photos/lotus-salvinia/sets/72157640870446734/>.

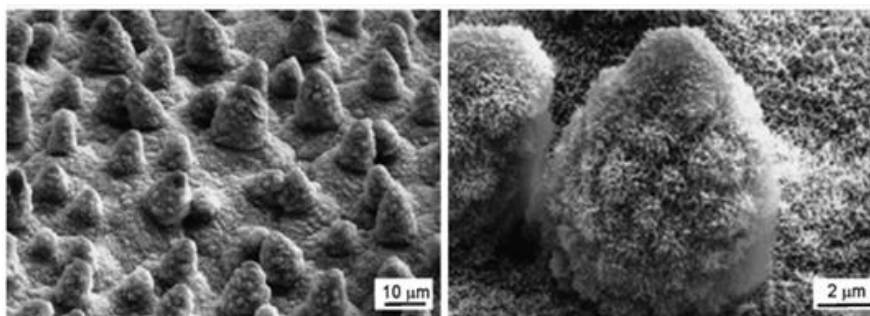


Figura 10 – Micrografias de MEV (em duas ampliações) da superfície foliar de Lotus (*Nelumbo nucifera*), que consiste em uma microestrutura formada por células epidérmicas papilíferas, cobertas com túbulos da cera epicuticular na superfície, que criam uma nanoestrutura.

FONTE: KOCH; BHUSHAN; BARTHLOTT, 2009.

Nestas superfícies estruturadas nas escalas micro e nano, a super-hidrofobicidade pode ocorrer no estado totalmente molhado (Wenzel) ou apenas nas pontas das estruturas superficiais (Cassie-Baxter).

O ângulo de contato das gotas de água pode ser igualmente alto em ambos os estados de molhamento. No entanto, no estado de Wenzel, a água está em contato total com a superfície e as gotas individuais aderem firmemente. Por outro lado, no estado de Cassie-Baxter, a interface sólido-água é fortemente reduzida, enquanto a maior parte da interface está entre a água e o ar, prendendo, assim, uma camada de ar entre a água e a superfície. Como resultado, a adesão da água à superfície é minimizada e as gotas individuais se desprendem com ângulos de inclinação muito baixos (MAYSER *et al.*, 2014).

Essa característica é considerada um grande avanço no campo da molhabilidade para fins de fabricação de superfícies biomiméticas super-hidrofóbicas inspiradas na natureza (GUO; LIU; SU, 2011).

4.5.2 Obtenção de superfícies super-hidrofóbicas artificiais

Muitas pesquisas têm sido feitas visando o desenvolvimento de superfícies super-hidrofóbicas artificiais (YAN; GAO; BARTHLOTT, 2011). De maneira geral, a super-hidrofobicidade está ligada à formação de superfícies rugosas compostas por materiais hidrofóbicos. A maioria dos trabalhos busca o estabelecimento de rugosidade, onde a geometria testada favoreça a super-hidrofobicidade, seja na condição em que o fluido preencha todos os espaços entre as estruturas, seja na condição em que a gota fique suspensa sobre as estruturas.

Algumas superfícies simbólicas têm sido utilizadas como modelos primários para os pesquisadores imitarem a super-hidrofobicidade. Além disso, como especificado anteriormente, superfícies super-hidrofóbicas descobertas na natureza têm rugosidade estruturada hierarquicamente, consistindo em tamanho nanométrico no topo de protuberâncias de tamanho micrométrico.

Uma ampla gama de métodos para a obtenção de superfícies super-hidrofóbicas tem sido proposta nos últimos 15 anos, visando produzir a rugosidade necessária para um estado de molhamento de Cassie, resultando principalmente em topografias de superfície tanto na escala nano como na escala micrométrica (SCARRATT; STEINER; NETO, 2017).

Entre esses métodos, citamos os seguintes, os quais, em sua maioria, estão de acordo com os modelos teóricos e naturais comentados anteriormente (YAN; GAO; BARTHLOTT, 2011):

a) Processo litográfico: é uma técnica bem estabelecida, e suas subtécnicas usadas na fabricação de superfícies super-hidrofóbicas incluem litografia (fotolitografia), litografia suave (WANG *et al.*, 2017), litografia por nano impressão (SUNG *et al.*, 2015; DURRET *et al.*, 2018), litografia por feixe de elétrons, litografia de raios X (FURSTNER; BARTHLOTT, 2005) e litografia coloidal. Em nível geral, esse tipo de método prepara superfícies super-hidrofóbicas copiando a informação de um mestre, que pode ser rígido ou flexível, e depois transfere-a para uma réplica de forma oposta;

b) Processo de modelagem: inclui a preparação de um modelo mestre, a moldagem da réplica, e, finalmente, a remoção dos modelos (LIN; HSU; CHUNG, 2013). A modelagem pode ser utilizada com a litografia. Além disso, a modelagem é usada para auxiliar outros métodos de preparação de superfícies super-hidrofóbicas. Os protótipos originais dos modelos podem ser papel de filtro, asas de insetos, peles de répteis e folhas de plantas (PENG *et al.*, 2013; WENG *et al.*, 2018). No entanto, quando se trata de estruturas em micro e nano escala, os operadores são obrigados a ser essencialmente cuidadosos para evitar danificar as amostras e os modelos. Ainda, os métodos de modelagem podem não ser adequados para produzir padrões de superfície irregulares com estrutura excessivamente complexa, devido ao procedimento de descolamento;

c) Tratamento de plasma e ataque químico: são métodos usados para induzir rugosidade aleatória em uma superfície. Estas técnicas podem ser usadas como o método primário de rugosidade da superfície, ou em combinação com outras técnicas, para adicionar rugosidade adicional em micro e nano escala. O tratamento com plasma é realizado através do bombardeamento de uma superfície com átomos

reativos ou íons gerados em uma descarga de gás. Essa técnica é capaz de criar características topográficas definidas, incluindo sulcos profundos com paredes íngremes (DIMITRAKELLIS; GOGOLIDES, 2018; LEE et al., 2013; ZHANG et al., 2015);

d) Deposição química: na deposição química, por sua vez, um depósito se forma por meio de uma reação química de superfície, formando uma camada com uma topografia em nano escala, incluindo nano pins e nano-bastonetes (REZAEI et al., 2014; ZHENG et al., 2009). Uma variedade de métodos pode ser usada, incluindo deposição de vapor químico (CVD) (SUN et al., 2017), que utiliza um precursor gasoso para depositar partículas ou filmes, deposição de banho químico (CBD) e deposição eletroquímica (ECD), que usam soluções químicas úmidas ou substratos condutores eletroquimicamente para depositar metais e óxidos sólidos. De fato, os métodos baseados em CVD foram frequentemente utilizados para produzir superfícies super-hidrofóbicas com base na sua viabilidade na manutenção e reforço da resistência mecânica da estrutura formada. Esses métodos são capazes de criar estruturas superficiais complexas em nano escala, o que significa que a molhabilidade extrema pode ser induzida. No entanto, devido aos procedimentos de operação relativamente extensos, é difícil controlar com precisão os detalhes em cada ponto individual da superfície;

e) Deposição de camada por camada (LBL): na deposição camada por camada (LBL), o princípio fundamental reside na alteração da carga de um substrato, que permite a construção de filmes multicamadas (FORSMAN et al., 2017; ZHANG et al., 2014; YANG et al., 2017). O processo normalmente envolve a montagem de camadas com adsorções espontâneas, enquanto o tamanho do substrato pode estar em uma ampla faixa. Nesse método, não necessariamente se deve preparar o mestre para replicação (como nos métodos de impressão) ou fornecer uma câmara ambiental específica (como no tratamento de plasma e CVD). Portanto, esse tipo de método é relativamente fácil e potencialmente econômico;

f) Montagem coloidal: a montagem coloidal, a seu turno, envolve a montagem espontânea de arranjos compactamente empacotados de partículas coloidais, poliméricas ou inorgânicas, sobre uma superfície por quimissorção ou fisissorção (DU et al., 2014; YANG; JIANG, 2010). A variação do tamanho das partículas de montagem

pode resultar em rugosidade em várias camadas, e várias combinações de abordagens alcançaram as estruturas hierárquicas necessárias para superfícies super-hidrofóbicas. A montagem ou agregação de partículas coloidais pode ser usada para auxiliar a deposição química, o processo sol-gel e a litografia para produzir micro ou nanoestruturas para superfícies super-hidrofóbicas (KOTHARY et al., 2017). Se os tamanhos das partículas de montagem forem bem controlados e tiverem diferentes escalas, a rugosidade de múltiplas camadas pode ser obtida. Não necessariamente precisa-se de equipamentos e procedimentos de produção complicados. Portanto, o método de montagem e agregação coloidal é relativamente mais econômico e eficiente do que os métodos tradicionais de impressão e até mesmo alguns métodos CVD;

g) Electrospinning (eletrofiação) e electrospraying (eletropulverização): a *electrospinning* e a *electrospraying* são duas técnicas semelhantes, que podem ser usadas para fabricar micro ou nanoestruturas (SU et al., 2016; WU et al., 2017). *Electrospinning* é um método simples e versátil para produzir fibras poliméricas contínuas em micro e nano escala (ZHOU; WU, 2015). Para formar fibras uniformes, o peso molecular do polímero e a concentração da solução devem ser adequadamente preparados. Por outro lado, a *electrospraying* não é necessariamente restrita apenas nas fibras. Os filmes poliméricos depositados por *electrospraying* podem variar de esferas a fibras. Mas, em um nível geral, considera-se que as fibras são produzidas durante o processo de *electrospinning*, e os grânulos são produzidos durante o processo de *electrospraying*;

h) Separação de fases: na separação de fases, separa-se a fase sólida de uma mistura metaestável de substâncias, alterando as condições circundantes – por exemplo, de temperatura e pressão –, para fabricar estruturas superficiais com padrões (BROCKWAY; BERRYMAN; TAYLOR, 2018; JIN et al., 2018). A estrutura da superfície e a aspereza formadas através da separação de fases podem ser macroscópicas, microscópicas e mesmo nanoscópicas. Devido ao seu mecanismo de trabalho, esse método é frequentemente relacionado ao processo sol-gel, a fim de criar padrões de superfície controláveis, mas também pode auxiliar outras técnicas para fazer revestimentos super-hidrofóbicos, incluindo tratamento com plasma, *electrospinning* e autoagregação (MENG; LIN; XIONG, 2017);

i) Processo sol-gel: a técnica de processo sol-gel envolve uma deposição de solução química, durante a qual a solução química (“sol”) é utilizada como um precursor no substrato selecionado, para formar uma rede semelhante a gel (LAKSHMI; BHARATHIDASAN; BASU, 2011; YANG et al., 2018; WU et al., 2016). Materiais de baixa energia superficial e micro ou nano partículas podem ser adicionados à rede para criar superfícies super-hidrofóbicas. Para fornecer um padrão de superfície geralmente regular à rede, é necessário um controle extra sobre o processo, como o revestimento por rotação; e

j) Pulverização (*spray coating*): é uma boa opção para adquirir superfícies super-hidrofóbicas, devido à sua simplicidade, escalabilidade, velocidade e compatibilidade com diversos substratos (SHANG; ZHOU; XIAO, 2014). Tal método, aliás, tem sido amplamente utilizado para a preparação de pintura ou revestimento industrial em grandes áreas de superfície (HWANG et al., 2011).

4.5.3 Efeito Salvinia

As Salvinias são samambaias flutuantes tropicais da classe *Polypodiopsida*, e a maioria delas é encontrada na América do Sul. Elas se espalham muito rapidamente, formando tapetes sobre a água, e são consideradas como pragas em várias águas tropicais e subtropicais, pois obstruem as vias aquáticas e reprimem plantas e animais nativos (MAYSER, 2013).

Ocorre que essa planta, por outro lado, apresenta uma estrutura peculiar nas suas folhas. Suas espécies são equipadas com uma gama de pelos (tricomatos) hidrofóbicos sofisticados, que lhe confere a habilidade de estabilizar uma camada de ar sobre sua superfície hierarquicamente estruturada quando submersa em água (KOCH; BHUSHAN; BARTHOLOTT, 2009). Essa capacidade foi descoberta por Wilhelm Barthlott – tal qual o Efeito Lótus – e nomeada como Efeito Salvinia.

Existem, atualmente, dez espécies conhecidas de Salvinia (Figura 11), que diferem na morfologia foliar e tricomatos. As folhas da Salvinia são densamente cobertas por tricomatos, que podem ser únicos e unicelulares, ou multicelulares e agrupados, variando conforme a espécie da Salvinia (DITSCHKE et al., 2015). Um

grupo de tricomas tem uma base multicelular espessa, chamada de "emergência", de onde surgem dois ou mais tricomas unicelulares. (DITSCHKE et al., 2015).

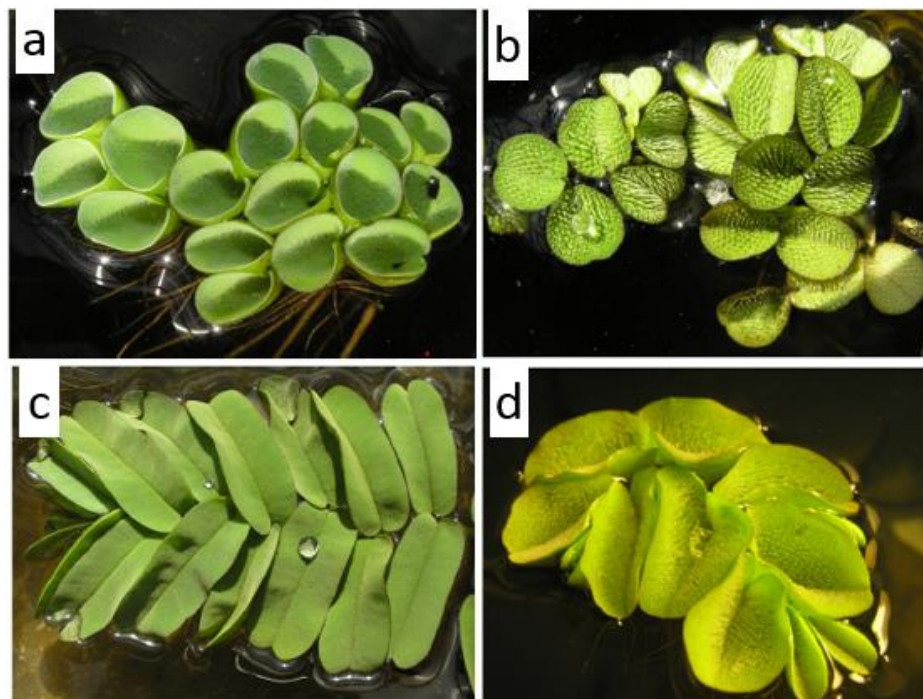


Figura 11 - Imagem de 4 espécies de Salvinias: (a) *Salvinia cucullata*, (b) *Salvinia mínima*, (c) *Salvinia oblongifolia* e (d) *Salvinia molesta*.
FONTE: Adaptado de MAYSER, 2013.

Barthlott et al. (2009) descreveu quatro tipos de pelos (tricomas), cada um deles verificado em espécies diferentes de *Salvinia*.

Esses pelos são uma combinação de uma base multicelular ("emergência") em cujo topo pode ter 1, 2 ou 4 tricomas multicelulares solitários, que podem permanecer conectados em suas pontas como uma cesta, resultando em tricomas com forma de batedor de ovos. A *Salvinia cucullata* possui um tricoma multicelular por emergência; a *Salvinia oblongifolia*, dois; e a *Salvinia mínima*, quatro tricomas livres. Na *Salvinia molesta*, esses quatro tricomas permanecem conectados na estrutura em forma de batedor de ovos (Figura 12).

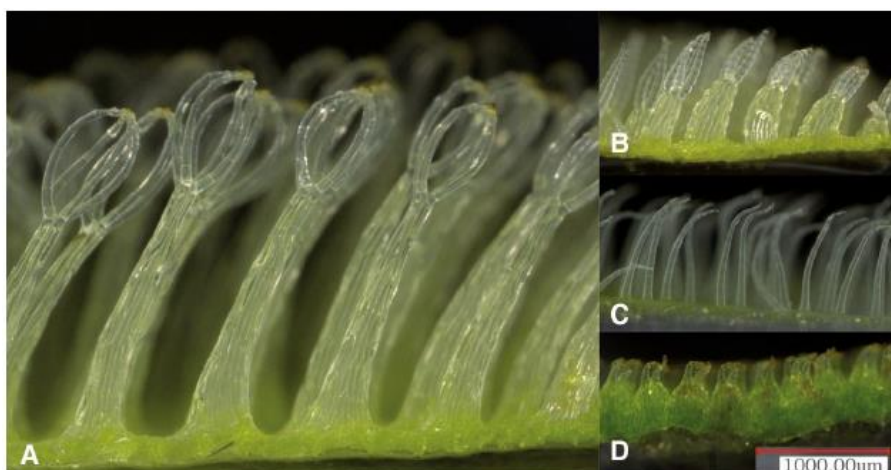


Figura 12 - Estruturas superficiais das folhas de quatro diferentes espécies de Salvinia: (A) *S. molesta*, (B) *S. minima*, (C) *S. cucullata* e (D) *S. oblongifolia*. Todas as imagens são obtidas por com o microscópio digital e mostradas na mesma escala.
 FONTE: DITSCHKE et al., 2015.

Essa combinação entre a base de “emergência” e os tricomas pode variar consideravelmente de forma, altura e diâmetro (Figura 10). A densidade da “emergência” e dos tricomas varia de 2 a 26 estruturas por mm². Devido a essas diferenças estruturais, a altura total das estruturas difere consideravelmente. Abaixo, segue tabela contendo esses valores (Tabela 1):

Tabela 1 – Dados morfológicos estruturais das espécies de Salvinia (média ± desvio padrão).

		<i>S. oblongifolia</i>	<i>S. cucullata</i>	<i>S. minima</i>	<i>S. molesta</i>
Densidade (grupos de tricoma)	1/mm ²	25.8 ± 3.3	13.0 ± 2.6	2.3 ± 0.2	1.6 ± 0.2
Altura total das estruturas	µm	309.7 ± 41.0	558.3 ± 143.2	919.4 ± 106.8	2628.9 ± 285.1
Comprimento da estrutura	µm	369.6 ± 46.4	609.5 ± 151.7	995.0 ± 108.0	2921.6 ± 264.1
Comprimento da Emergência	µm	177.2 ± 30.1		443.3 ± 93.3	1954.9 ± 301.8
Comprimento dos tricomas	µm	222.1 ± 27.6	609.5 ± 151.7	562.4 ± 45.9	1160.0 ± 88
Diâmetro da emergência (na base)	µm	269.1 ± 8.6		287.4 ± 18.1	589.7 ± 45.0
Diâmetro da emergência (na ponta)	µm	168.2 ± 13.3		139.5 ± 11.3	177.0 ± 13.3
Diâmetro da estrutura do batedor de ovos	µm				612.6 ± 73.5
Diâmetro do tricoma (na base)	µm	68.5 ± 6.8	40.5 ± 6.3	71.2 ± 6.9	71.0 ± 6.7
Diâmetro do tricoma (na ponta)	µm	26.5 ± 4.8	9.6 ± 1.3	20.9 ± 3.0	
Comprimento tricoma / comprimento total		0.56	1.00	0.56	0.33
Quociente comprimento-largura grupo de tricoma		1.37	15.05	13.97	4.95

FONTE: DITSCHKE et al., 2015.

Esses pelos cobrem a maior parte do lado superior da folha. Em direção à margem da folha, a altura deles diminui gradualmente em uma transição suave. Tal "efeito de borda" é, provavelmente, o responsável por manter uma camada de ar

inteira sobre a folha sem deixar que o ar escape pelas bordas. Tanto os pelos como a superfície restante da célula são cobertos com ceras hidrofóbicas na forma de esferas finas e perpendiculares à superfície (MAYSER et al., 2014; MAYSER; BARTHLOTT, 2014).

As investigações mostraram que, para o acondicionamento de ar permanente, a superfície deve conter cinco características: (1) hidrofobicidade; (2) nanoestruturação; (3) conter estruturas semelhantes a pelos (tricomas) na altura micro a milimétrica; (4) apresentar estruturas adicionais como cristais ou cera; e (5) serem elásticas. A combinação desses cinco itens pode ser chamada de Efeito Salvinia (MAIL et al., 2015).

Outra característica que contribui significativamente para a estabilização das camadas de ar foi encontrada em *Salvinia molesta*, cujos tricomas hidrofóbicos – em forma de batedor de ovo – apresentam em suas pontas quatro células mortas. Essas células mortas são livres de cera e, portanto, são hidrofílicas. Quando submersa a folha, a água adere aos picos estruturais, dificultando a formação de uma bolha de ar que possa se destacar e se escapar da camada de ar. Essa combinação estabilizadora de uma superfície hidrofóbica com pinos hidrofílicos foi denominada Paradoxo de Salvinia (MAYSER et al., 2014; MAYSER; BARTHLOTT, 2014; BARTHLOTT et al., 2010). Encontramos estruturas capilares quase idênticas em *Salvinia biloba* e *Salvinia auriculata* (BARTHLOTT et al., 2009).

Assim, os autores mostraram que as terminações hidrofílicas ajudam a estabilizar as camadas de ar em condições de turbulência e cenários de baixa pressão – Figura 13 (MAYSER, 2013).

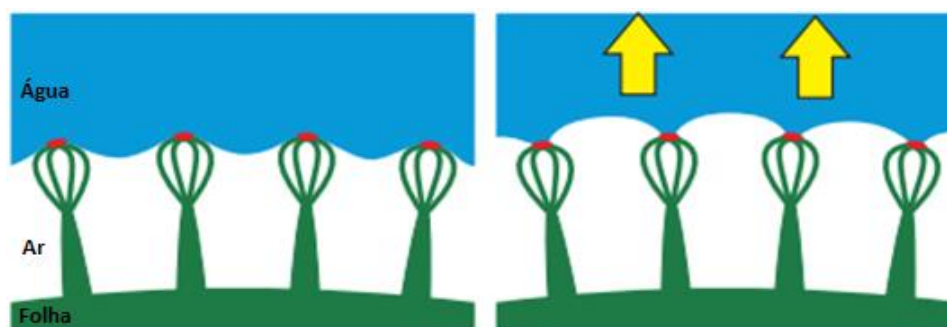


Figura 13 – Esquema do Efeito Salvinia: pressão normal à esquerda; quando a pressão baixa (amarelo), as pontas hidrofílicas dos pelos (vermelho) fixam neles a interface ar-água e previnem a extração de bolhas de ar, conforme demonstrado à direita.

FONTE: BARTHLOTT et al., 2010.

Mayser mediu o volume de ar retido na superfície destas quatro espécies de *Salvinia*, o qual variou entre 0,15 e 1 L/m². Em outro estudo, Mayser verificou que três das quatro espécies de *Salvinia* foram capazes de manter uma camada de ar a pressões relevantes em cascos de navios: *Salvinia cucullata*, *Salvinia mínima* e *Salvinia molesta*. Os experimentos revelaram que grandes volumes de ar por área de superfície são vantajosos para reter pelo menos um estado parcial de Cassie-Baxter sob pressão, o que também ajuda a restauração da camada de ar após a despressurização (MAYSER; BARTHLOTT, 2014).

4.5.3.1 Aplicações

Nos últimos anos, o Efeito *Salvinia* – isto é, a estabilização, a longo prazo, de uma camada de ar em uma superfície submersa – ganhou crescente interesse.

As superfícies super-hidrofóbicas, obtidas através do Efeito *Salvinia*, podem ser utilizadas em aplicações notáveis, relacionadas com o domínio da conservação ou armazenagem, entre as quais, de acordo com Hsu, Woan e Sigmund (2011), se pode incluir:

a) Superfícies autolimpantes: superfícies super-hidrofóbicas demonstram um método promissor de remover a sujeira das superfícies enquanto minimiza o consumo de água e energia;

b) Membrana de bateria de lítio-ar: as baterias de lítio-ar são de considerável interesse na tecnologia de baterias, porque utilizam o oxigênio – amplamente disponível na atmosfera – como reagente catódico. No entanto, a alta reatividade do metal Lítio à água geralmente causa problemas de segurança que limitam a aplicação útil de baterias Lítio-ar. Membranas super-hidrofóbicas podem ser usadas como um separador de alto potencial no lado do cátodo, impedindo a entrada de água na bateria. Assim, o potencial para reações perigosas entre Lítio metálico e água pode ser minimizado;

c) Aplicações de descongelamento: superfícies super-hidrofóbicas podem diminuir a adesão de água ao substrato, o que impede a formação de gelo na

superfície e diminui ainda mais a energia necessária para remover contaminantes congelados indesejáveis;

d) Separação óleo-água: como a tensão superficial dos líquidos oleosos é geralmente menor que a da água, um substrato sólido, com um *design* adequado, pode ser não apenas super-hidrofóbico, mas também oleofílico. Uma membrana feita de tal material pode ser usada, efetivamente, para separar o óleo da água; e

e) Superfícies de redução de força de arrasto: à medida que uma camada fina de ar é retida na interface super-hidrofóbica, as interações diretas entre o sólido e o fluido são diminuídas. Aeronaves de maior eficiência energética podem ser projetadas usando superfícies repelentes à água. Esta redução da força de arrasto pode ser tão alta quanto 50%.

No âmbito dessa última hipótese de aplicação referida, ganha destaque a aplicação dessas superfícies em revestimentos que visam reduzir o arrasto de navios ou de fluidos em gasodutos (MAYSER et al., 2014). Com efeito, recobrindo a parede interna dos gasodutos com este tipo de revestimento, pode-se reduzir a energia gasta com o bombeamento dos líquidos; recobrindo os cascos de navios, por sua vez, pode-se ter ganhos de velocidade com a redução do arrasto hidrodinâmico, acarretando a redução do consumo de combustível (CERMAN; STRIFFLER; BARTHLOTT, 2009).

4.5.3.2 Redução de arrasto hidrodinâmico por superfícies super-hidrofóbicas

Arrasto é a força produzida por um fluido para resistir ao movimento relativo de um sólido. E, para conseguir redução de arrasto, é necessário satisfazer as seguintes condições: primeiro, a natureza e o caráter da superfície são selecionados de modo que, entre uma gota de água e a superfície, o ângulo de molhamento esteja no máximo; segundo, o contato da gotícula de água com a superfície deve ocorrer em uma área mínima.

Recentemente, superfícies super-hidrofóbicas estruturadas mostraram-se promissoras para a redução passiva de arrasto por atrito, porque suas estruturas superficiais podem conter uma película de ar lubrificante entre a superfície sólida e o líquido em contato com ela (LEE; KIM, 2011).

Isto é, quando a água é depositada numa superfície super-hidrofóbica e hierarquicamente estruturada, a combinação das microestruturas e a tensão da superfície da água fazem com que o ar fique preso entre as microestruturas. Assim, quando a água está fluindo na superfície, ela passa por uma camada de ar. Como a viscosidade dinâmica do ar é significativamente menor que a da água, a fricção da superfície e, conseqüentemente, o arrasto hidrodinâmico são reduzidos (BALASUBRAMANIAN; MILLER; REDINIOTIS, 2004).

Superfícies super-hidrofóbicas são consideradas uma alternativa superior ao método de injeção de bolhas existente para redução de arrasto, porque o ar estável nas superfícies torna o método de superfícies super-hidrofóbicas passivo, isto é, eficiente em energia e de fácil implementação.

Tal método pode ser de grande utilidade à indústria naval – que é responsável por aproximadamente 80% do transporte mundial de mercadorias, segundo a Organização Marítima Internacional (OMI) –, já que a redução de arrasto por meio de superfícies super-hidrofóbicas pode servir à melhora do desempenho hidrodinâmico de um navio.

A resistência do casco dos navios afeta diretamente sua velocidade, os requisitos de energia e o consumo de combustível. Na verdade, até 85% da energia disponível nos navios é aplicada para superar as forças hidrodinâmicas (AHMADZADEHTALATAPEH; MOUSAVI, 2015).

Existem várias técnicas para obter redução de arrasto em veículos marítimos. Tais técnicas visam, precipuamente, encontrar maneiras eficientes de reduzir a resistência total. O desempenho hidrodinâmico de um navio poderia ser melhorado diminuindo a resistência a atrito e pressão. A redução da pressão de arrasto pode ser conseguida melhorando a forma da embarcação, pela aplicação de formas modernas de casco ou técnicas de otimização de formas do casco. Já o arrasto por atrito é a parte dominante da resistência geral, particularmente nos navios mercantes que navegam em baixas velocidades. Portanto, sua redução através de métodos de melhoria de características superficiais – tais como a aplicação de anti-incrustantes e revestimentos, técnicas de lubrificação a ar e o uso de *riblets* – é um grande desafio para os projetistas de navios (AHMADZADEHTALATAPEH; MOUSAVI, 2015).

A redução de arrasto para pequenos veículos submarinos pode aliviar a necessidade de fontes de energia caras para atingir seu alcance e resistência especificados. Grandes embarcações de superfície submersas, por sua vez, podem usar a redução de arrasto para ganhar velocidade ou reduzir a quantidade de combustível consumida ou transportada (BALASUBRAMANIAN; MILLER; REDINIOTIS, 2004).

Ademais, além da redução do arrasto, uma superfície super-hidrofóbica pode proteger contra incrustações marinhas e desempenhar um papel na defesa contra a adesão e crescimento de organismos marinhos (NOSONOVSKY; BHUSHAN, 2009; HSU; WOAN; SIGMUND, 2011; LEE; KIM, 2011).

4.5.3.3 Regulamentação para eficiência energética naval

A preocupação com o meio ambiente e a consciência da população em geral quanto à necessidade de sua proteção e preservação são crescentes. Seguidamente, surgem novas políticas públicas, em todas as esferas de governo, bem como ações promovidas pela iniciativa privada, que visam atender aos anseios, cada vez maiores, de que se garanta a esta geração e às gerações futuras um meio ambiente saudável e ecologicamente equilibrado.

A questão da segurança marítima e a atenção quanto aos recursos naturais do meio ambiente marinho são consideradas de grande importância nesse contexto de desenvolvimento sustentável, especialmente considerando que, conforme já referido anteriormente, o transporte marítimo internacional é responsável por aproximadamente 80% do transporte mundial de mercadorias.

Não é por menos que a Organização das Nações Unidas (ONU) possui um organismo especializado, que se ocupa das questões de segurança e proteção do transporte marítimo internacional e da prevenção da contaminação do meio ambiente marinho: a Organização Marítima Internacional (OMI), criada em 1948 em Genebra, e que conta hoje com 174 países membros – inclusive o Brasil, desde 1963.

Estimativas da OMI, conforme dados publicados no *site*² da organização, dão conta de que o transporte marítimo responde por cerca de 3% das emissões mundiais de CO₂, e a previsão é de que tal número só aumente caso a evolução do setor siga no mesmo ritmo. Desse modo, cada vez mais se buscam soluções para a redução da emissão desses gases no âmbito desse setor. No mês de abril de 2018, aliás, houve um acordo entre os países membros da OMI para que, até 2050, se reduza pela metade a emissão de gases-estufa pela indústria marítima mundial.

Só cresce, portanto, a importância de estudos e pesquisas que se destinem ao desenvolvimento de tecnologias capazes de promover melhorias na eficiência energética do setor naval, e é exatamente isso que se busca ao projetar, por exemplo, novas maneiras de diminuir o arrasto hidrodinâmico.

Nesse sentido, registra-se que, como resultado mais imediato da redução do arrasto hidrodinâmico, tem-se a diminuição do gasto de combustível pelos navios a cada viagem e, como consequência lógica, a diminuição da emissão dos gases causadores do efeito estufa.

Cumprе salientar já ter sido desenvolvida, para tanto, a denominada lubrificação por ar, que se consubstancia na manutenção de um filme de ar (ou de uma camada de bolhas) na superfície do casco do navio, através de bombeamento de ar comprimido. Ocorre que os ganhos operacionais obtidos, com a diminuição do arrasto hidrodinâmico, decorrentes do sistema de bombeamento de ar não cobriam os altos custos e investimentos necessários para a implementação, operação e manutenção desse sistema (CECCIO; MÄKI HARJU, 2012).

Desse modo, a possibilidade de formar uma camada de ar, nos cascos dos navios, através da aplicação de uma superfície super-hidrofóbica artificial, criada a partir do estudo e da replicação de propriedades descobertas em plantas – especialmente a *Salvinia molesta*, cujas folhas têm estrutura com grande capacidade de retenção de ar a longo prazo –, surge como importante alternativa de custo substancialmente mais acessível.

²IMO. **The International Maritime Organization** [Online] Disponível em: <<http://www.imo.org/MediaCentre/MeetingSummaries/MEPC/Pages/MEPC-67th-session.aspx>>. Acesso em: 28 de maio de 2018.

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 FLUXOGRAMA

A Figura 14 apresenta um fluxograma que traz as divisões, em etapas, do procedimento experimental utilizado neste trabalho.

A primeira etapa consiste na aplicação do revestimento – que é constituído por uma camada de fibras posteriormente tratada com organosilano, para torná-lo super-hidrofóbico –, sobrevivendo a sua caracterização. Esse revestimento não contém pontas hidrofílicas, como aquelas encontradas na *Salvinia molesta*. A segunda fase corresponde ao teste de arraste hidrodinâmico feito sobre esses revestimentos. A terceira fase, por fim, é constituída pelo aparamento (corte da ponta superior das fibras) do revestimento – visando obter pontas hidrofílicas –, com sua posterior caracterização e, então, a realização do teste de arrasto hidrodinâmico, tudo com o objetivo de replicar as características da *Salvinia molesta*.

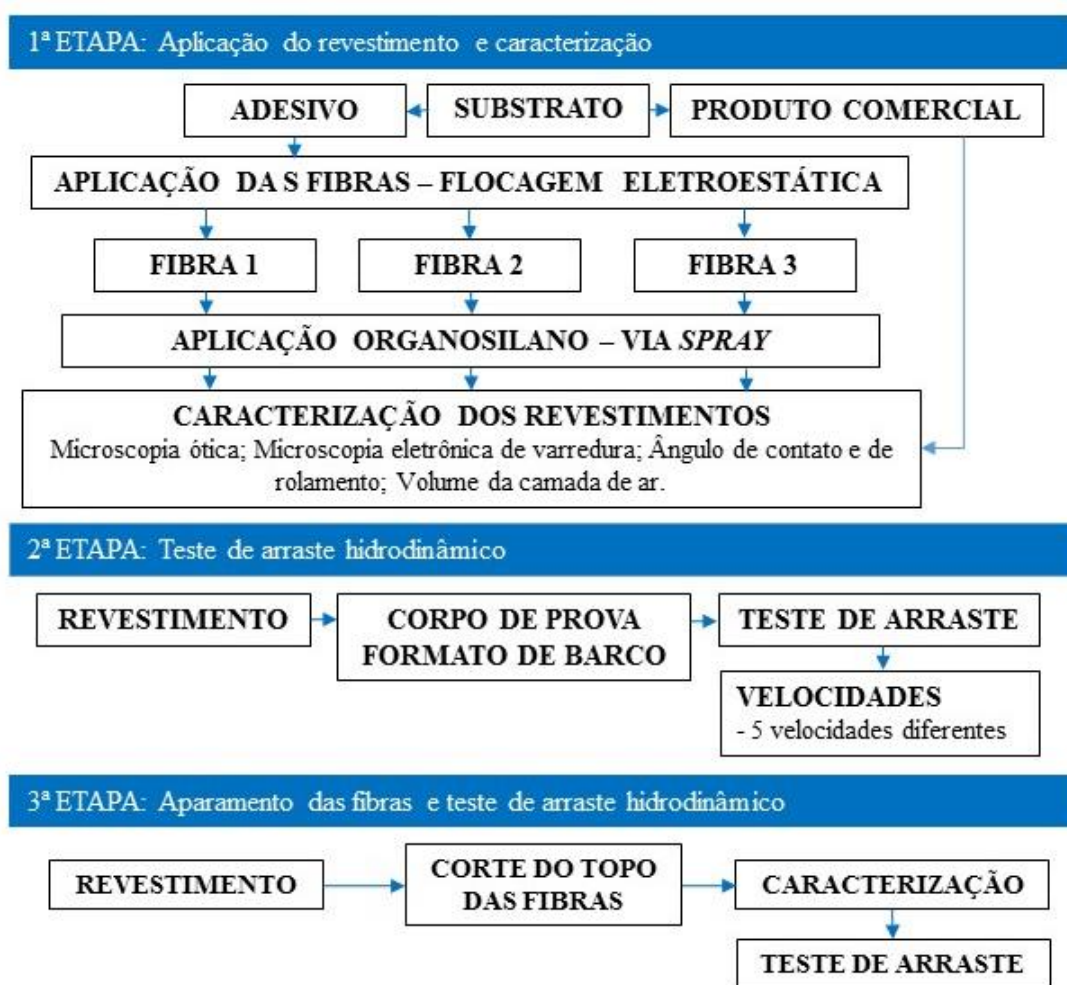


Figura 14 – Fluxograma do procedimento experimental.
FONTE: elaborada pela autora.

5.2 MATERIAIS

Os materiais (fibras e organosilano) utilizados para a formação do revestimento investigado, bem como o produto super-hidrofóbico comercial utilizado como referência, vêm a seguir descritos.

5.2.1 Fibras

Microfibras de *nylon* 6,6 da marca Kamurtex (Indústria de Flocagem Ortiz LTDA.), de três comprimentos distintos, foram utilizadas para a fabricação do revestimento utilizado nesta pesquisa (Figura 15). Os parâmetros foram escolhidos de

modo que correspondessem à mesma ordem de grandeza das espécies de *Salvinia* estudadas.

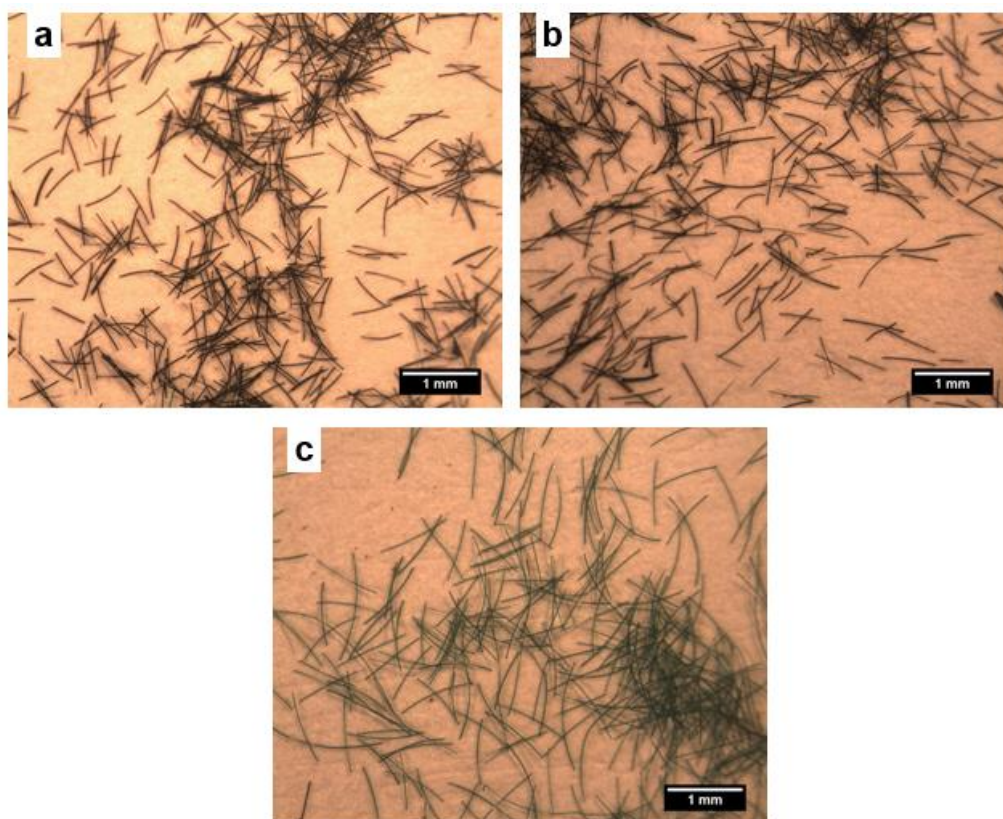


Figura 15 – Imagem das fibras utilizadas: a) Fibra 1; b) Fibra 2; e c) Fibra 3, todas da marca Kamurtex (aumento 10x).
FONTE: registrada pela autora.

Na Tabela 2, temos os parâmetros de cada uma das três fibras utilizadas neste trabalho.

Tabela 2 – Informações sobre as fibras utilizadas no revestimento.

Fibras	Comprimento [mm]	Diamêtro [μm]
F1	$0,561 \pm 0,03$	$20,80 \pm 2,1$
F2	$0,778 \pm 0,11$	$20,23 \pm 3,0$
F3	$1,008 \pm 0,13$	$21,89 \pm 2,3$

5.2.2 Organosilano

A ligação carbono-silício dos organosilanos é muito estável e não polar, e, na presença de um grupo alquila, dá origem à baixa energia superficial e a efeitos hidrofóbicos (BUYL, 2007; MATERNE; BUYL; WITUCKI, 2012).

O organosilano utilizado neste trabalho para a formação do revestimento foi o *Top Coat*, do revestimento super-hidrofóbico comercial *Ultra Ever Dry*, cuja composição consta no tópico a seguir.

5.2.3 Revestimento super-hidrofóbico comercial

Como referência, foi utilizado o revestimento super-hidrofóbico comercial *Ultra Ever Dry* da empresa *Inc. UltraTech International*, que é um revestimento com secagem ao ar que é formado por duas etapas (*Bottom Coat* e *Top Coat*), facilmente aplicado por pulverização (Figura 16).



Figura 16 – Revestimento super-hidrofóbico comercial Ultra Ever Dry.
FONTE: <http://www.spillcontainment.com/products/ever-dry>.

Conforme informações do fabricante, o *Bottom Coat*, que é o revestimento base, é composto por Xilenos (36%), t-Butil Acetato (36%), Acetona (11%), Polímero Exclusivo (16%) e Aditivos Exclusivos (1%). Já o *Top Coat* tem na sua composição os seguintes elementos: Acetona (96-98%), Sílica (2-4%) e Aditivo Exclusivo (1%).

5.3 MÉTODOS

No presente estudo, apresentamos um método simples de fabricação de revestimento super-hidrofóbico, que se constitui num processo formado por duas etapas: primeiro, criou-se a rugosidade milimétrica, através da aplicação das fibras; segunda etapa, por sua vez, consistiu na aplicação via *spray* do organosilano, que gera a rugosidade micrométrica e a baixa tensão superficial da superfície.

5.3.1 Preparo dos substratos

Como substrato para a confecção das amostras, foram utilizadas placas de aço *inox* 430, com dimensões de 14 x 24 x 1 mm. Para garantir a melhor aderência do revestimento, essas placas foram desengraxadas com água e detergente e, em seguida, foram submetidas a banho no ultrassom com acetona por 10 min.

5.3.2 Deposição do revestimento

Foi desenvolvido um revestimento formado por duas partes distintas: uma camada base – composta por fibras curtas, fixadas com adesivo e que mimetiza a função dos tricomas da *Salvinia* – e, sobre ela, uma fina camada formada por um organosilano, a qual apresenta caráter hidrofóbico.

A camada base foi aplicada através da técnica de flocagem eletroestática, e o organosilano foi aplicado via *spray*.

O objetivo dessa composição é formar uma superfície que se comporte como o modelo de Cassie e Baxter (1944), ou seja, de modo que uma gota depositada na superfície rugosa não penetre nas suas cavidades e acabe por formar uma camada de ar entre a superfície e a gota.

5.3.2.1 Flocagem Eletrostática

Flocagem é o processo de deposição de microfibras sobre um substrato ou superfície, visando agregar valor ao material em termos de sensação tátil, estética e funcional. A flocagem pode ser utilizada, por exemplo, para isolamento de temperatura, vedação, redução de ruídos, etc.

Uma variação desse processo é a flocagem eletrostática, que consiste na aplicação de pequenas fibras sobre qualquer substrato no qual já tenha sido aplicado uma cola ou um adesivo. Mediante a intervenção de um campo eletrostático, essas fibras tendem a se fixar perpendicularmente à superfície do material, conforme ilustrado na Figura 17:

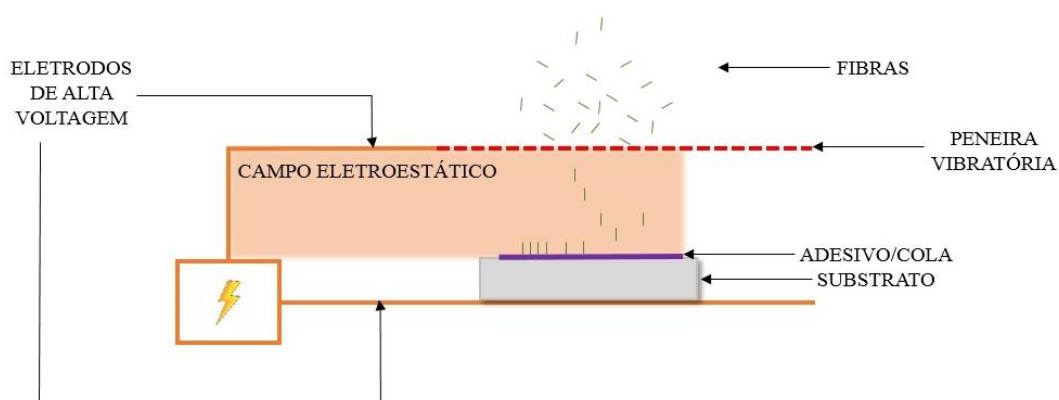


Figura 17 – Representação do processo de flocagem eletrostática.
FONTE: elaborada pela autora.

Neste trabalho, o equipamento de flocagem eletrostática utilizado para aplicação das fibras nas amostras foi desenvolvido no laboratório, e constitui-se numa mesa sobre a qual foi colocada uma peneira vibratória retangular que oscila horizontalmente (e que mede 35 cm x 25 cm). Foi ligada à mesa e à peneira uma fonte de 2 kV e 3 mA. Nesse caso, a mesa e a peneira funcionam como eletrodos de alta voltagem, e entre elas forma-se o campo eletrostático.

O substrato com adesivo foi colocado entre a mesa e a peneira. A distância da peneira para o substrato foi definida em 2 cm (pois, abaixo disso, começaria a formar arco elétrico entre os eletrodos, causando defeitos no revestimento). Então, as fibras

foram aplicadas sobre a peneira vibratória, como no esquema representado pela Figura 15.

A vibração e a oscilação horizontal são necessárias para ajudar a fibra a transpassar a peneira na orientação adequada e se fixar perpendicularmente ao substrato. A oscilação horizontal também serve para evitar a formação de padrões no revestimento devido à estrutura da peneira.

Foi escolhida uma peneira de tela galvanizada de malha 40, onde a abertura é de 0,46 mm – ou seja, menor que o comprimento das fibras escolhidas, a fim de garantir que a fibra caísse sobre o substrato na posição vertical.

O adesivo utilizado foi uma resina alquídica modificada do tipo verniz (marca Acrilex Tintas Especiais S.A.). Após a aplicação das fibras, secou-se a amostra à temperatura ambiente e, em seguida, foram retiradas as fibras excedentes. Depois de 24 h, aplicou-se o organosilano.

Nas amostras utilizadas na caracterização do revestimento, definiu-se como padrão a aplicação de 2 g de fibra em cada substrato, para evitar que as amostras tivessem diferenças na densidade de fibras por área. Na fase dos testes de arraste hidrodinâmico, foram utilizados 24 g de fibra na aplicação de cada amostra, já que o corpo de prova era maior nesta etapa.

5.3.2.2 Deposição do Organosilano

Posteriormente à fixação das fibras, o organosilano foi aplicado sobre elas via *spray*, mediante a utilização de um pulverizador comercial (*Kit Preval Sprayer*).

Foram aplicadas quatro demãos de organosilano, com intervalos de 10 min entre cada demão, de acordo com as informações do fabricante e para garantir o recobrimento total das fibras.

5.3.3 Composição das amostras

Testou-se um organosilano e três tipos de base (Fibra 1, Fibra 2 e Fibra 3). Também foi testado o revestimento super-hidrofóbico comercial. Todas as amostras foram produzidas em triplicatas. Segue abaixo a tabela com a composição e nomenclatura das amostras caracterizadas (Tabela 3).

Tabela 3 – Composição das amostras caracterizadas.

Amostra	Descrição
SIL	Somente organosilano comercial.
F1	Somente Fibra F1.
F2	Somente Fibra F2.
F3	Somente Fibra F3.
UED	Revestimento super-hidrofóbico comercial.
SF1	Fibra F1 e organosilano comercial.
SF2	Fibra F2 e organosilano comercial.
SF3	Fibra F3 e organosilano comercial.

5.3.4 Aparagem do revestimento

Após formado o revestimento – com a deposição das fibras e posterior aplicação do organosilano –, suas pontas foram cortadas, a fim de que as pontas das fibras de *nylon* ficassem expostas. Tal procedimento teve por objetivo desenvolver uma composição semelhante às estruturas complexas da *Salvinia molesta*, isto é, obter um revestimento formado por fibras super-hidrofóbicas com pontos hidrofílicos no seu topo, já que o *nylon* é hidrofílico (MURASE et al., 2002).

As fibras foram cortadas num equipamento desenvolvido no laboratório, composto por uma lâmina de aço *inox* fixada num suporte móvel. A amostra com as fibras foi fixada no equipamento, e o suporte móvel, contendo a lâmina, foi empurrado para que passasse por cima das amostras, aparando as pontas das fibras (Figura 18).

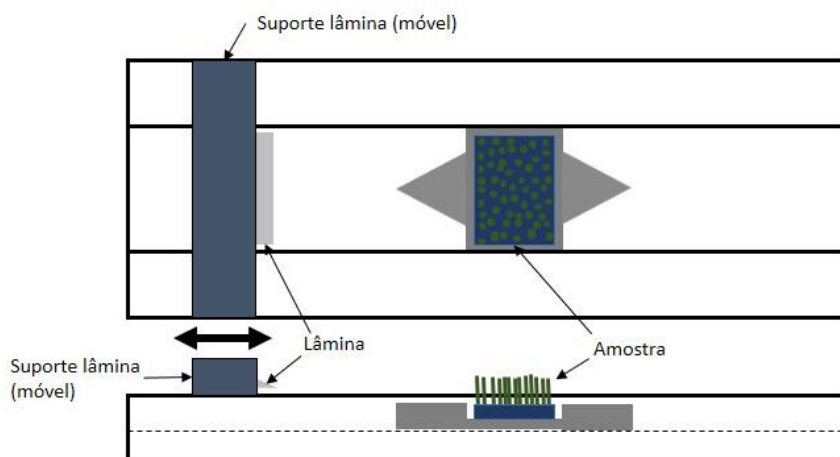


Figura 18 – vista de topo e vista lateral do equipamento utilizado para aparar as pontas das fibras das amostras.

FONTE: elaborada pela autora.

5.3.5 Aplicação do revestimento super-hidrofóbico comercial

A aplicação do revestimento super-hidrofóbico comercial apontado (*Ultra Ever Dry*) foi feita conforme as informações do fabricante. As duas partes do revestimento – *Bottom Coat* e *Top Coat* – foram aplicadas com jatos contínuos e longos, através do sistema pulverizador da marca Preval.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram caracterizadas por meio de imagens do microscópio ótico e do microscópio eletrônico, bem como quanto ao ângulo de contato, ângulo de rolamento e volume de ar preso na superfície.

5.4.1 Microscopia Ótica (MO)

Foi utilizado um microscópio estereoscópico Olympus SZ61, equipado com câmera digital, para a caracterização das amostras quanto à sua morfologia e à altura

dos revestimentos. As imagens foram analisadas posteriormente, através do *software ImageJ*.

Para verificar a altura de cada revestimento, foram feitas cinquenta medidas na seção transversal das amostras com o revestimento depositado. Analisaram-se três revestimentos diferentes, cada um com um tipo de fibra (SF1, SF2 e SF3). A partir da triplicata de cada revestimento, foi calculada uma altura média final.

5.4.2 Microscopia Eletrônica (MEV)

Foi empregada a microscopia eletrônica de varredura para analisar a densidade de fibras por área. O equipamento utilizado foi um microscópio EVO MA10, da marca Carl Zeiss.

A fim de quantificar a densidade de fibras em cada uma das amostras testadas foram analisadas duas imagens de MEV, onde oito áreas de 0,25 mm² foram observadas em cada uma das imagens. Então, fez-se uma média final.

5.4.3 Ângulo de Contato (AC)

O ângulo de contato para cada revestimento foi estipulado através de cinco medidas para cada amostra, em diferentes lugares, das quais foi extraída a respectiva média.

O equipamento utilizado para verificar as medidas foi um goniômetro *Digidrop (Labometric)*, modelo LB-DX (Figura 19).

Para a análise do ângulo de contato usou-se o método da gota sésil em temperatura ambiente. A gota padrão foi definida em 7 µL e foi utilizada água deionizada nos testes. O método da gota sésil consiste em depositar uma gota do líquido sobre o substrato, utilizando uma seringa. A imagem dessa gota, então, é capturada pelo goniômetro e o ângulo de contato é medido através de um *software*.

Foram feitas imagens de cinco gotas depositadas em cada amostra, as quais foram utilizadas para calcular os ângulos através do *software ImageJ* e do plugin *drop_analysis*, pelo método *DropSnake* (STALDER *et al.*, 2006).

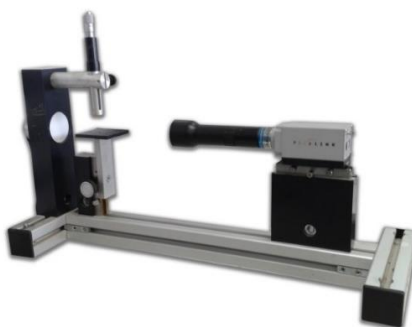


Figura 19 – Foto do Goniômetro Digidrop utilizado para medição do ângulo de contato.
FONTE: elaborada pela autora.

5.4.4 Ângulo de Rolamento (Histerese)

Como já visto, existem duas formas para medir a histerese do ângulo de contato. Neste estudo, utilizou-se o método do ângulo de rolamento – que é o ângulo mínimo necessário para que a gota avance sobre a superfície.

Utilizou-se um medidor de ângulo (Starret AM-2) com uma plataforma mecânica, onde foi colocada a amostra. Então, colocou-se uma gota na amostra em estudo e a plataforma foi inclinada até que a gota rolasse, momento em que se mediu o ângulo de inclinação da plataforma.

Foram feitas dez medidas em diferentes locais da amostra para cada uma delas. O volume da gota utilizada foi de 7 μL e o líquido utilizado nas medições foi água deionizada.

5.4.5 Volume de ar na superfície

O volume da camada de ar aprisionada na superfície do revestimento super-hidrofóbico quando submerso em água foi determinado através do Princípio de Arquimedes. Para tanto, foi utilizada uma balança, com resolução de medição de

0,001 g, equipada com um dispositivo que permite medir o peso da amostra imersa em água deionizada (Figura 20).

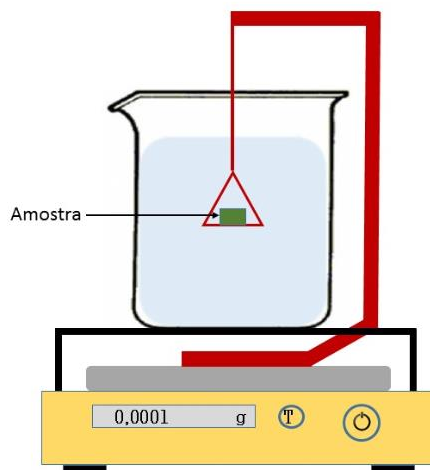


Figura 20 – Ensaio utilizado para medir o volume de ar na superfície.
FONTE: elaborada pela autora.

Por meio do Princípio de Arquimedes, registramos a força de empuxo da camada de ar formada nas amostras quando submersas.

O volume de ar mantido sobre a superfície dos revestimentos foi calculado através da comparação da força de empuxo dos revestimentos com a camada de ar e, depois, sem ela.

Foi medido o volume de ar de três amostras de cada revestimento e calculada a média.

5.5 MEDIÇÃO DA FORÇA DE ARRASTO HIDRODINÂMICO

Para avaliar a capacidade de redução do arrasto hidrodinâmico provocado pelo revestimento super-hidrofóbico retentor de camada de ar, a força de arrasto foi medida em um corpo de prova em formato de barco, feito de poliestireno extrudado (XPS) e recoberto com chapa zincada, sobre a qual o revestimento foi aplicado. Revestiu-se o corpo de prova com chapas zincadas com o objetivo de reproduzir, o mais fielmente

possível, as condições reais que o revestimento teria na prática, já que os navios têm, em sua maioria, cascos feitos de aço.

O teste consiste na comparação das forças de arrasto em corpos de prova com e sem o revestimento. O corpo de prova mede 0,28 m de comprimento e 0,12 m de largura, tem fundo plano e pesa 250 g.

Este corpo de prova em formato de barco foi colocado em um canal aberto de fluxo contínuo que mede 250 x 19 x 20 cm, cuja água foi mantida em circulação através de um sistema de bombeamento em circuito fechado, composto por uma bomba de 1/2 CV e um reservatório de 100 L. Manteve-se o corpo de prova estático no interior do canal, através de um fio de *nylon* preso a um sistema de medição de força, o qual é composto por uma balança semi-analítica e um sistema de roldana que visa transformar o movimento linear horizontal do corpo de prova em um movimento linear vertical. Uma representação esquemática desse sistema pode ser vista na Figura 21.

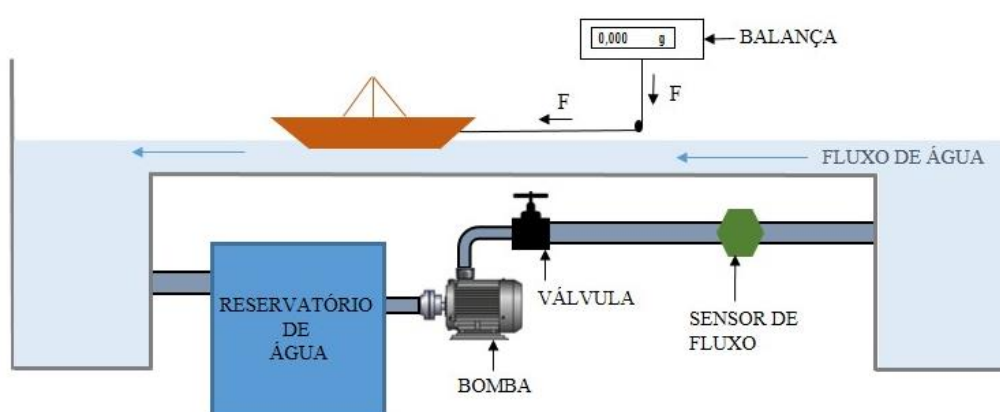


Figura 21 – Desenho esquemático do canal de fluxo utilizado no estudo.
FONTE: elaborada pela autora.

Como parâmetro para o estudo, foi utilizada a variação da velocidade de fluxo do canal, sendo definidas cinco velocidades diferentes. Seguem os respectivos valores na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores de velocidade testadas.

Velocidade [m/s]	
V1	0,09
V2	0,13
V3	0,15
V4	0,18
V5	0,20

Foram realizados testes no canal com os três revestimentos formados (SF1, SF2 e SF3), com o revestimento super-hidrofóbico comercial (UED), com cada uma das fibras (F1, F2 e F3) e com o corpo de prova sem revestimento (referência). Foram feitas triplicatas para cada uma das amostras, e em cada amostra foram feitas três medidas de força de arrasto em cada uma das cinco velocidades testadas.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 ANÁLISE DAS AMOSTRAS POR MICROSCÓPIA ÓTICA

Abaixo, nas Figuras 22, 23 e 24, temos, respectivamente, as imagens da seção transversal dos três revestimentos formados: SF1, SF2 e SF3.

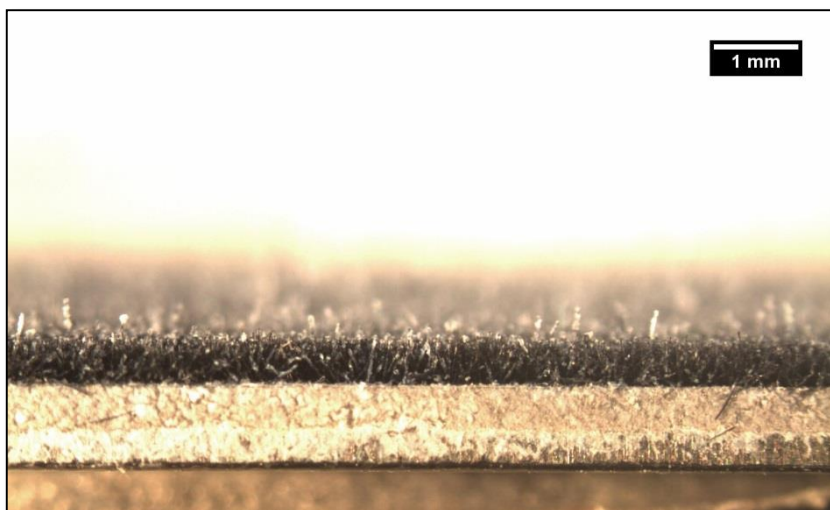


Figura 22 – Imagem da seção transversal da amostra estudada SF1, com aumento de 13,4x.
FONTE: Registrada pela autora.

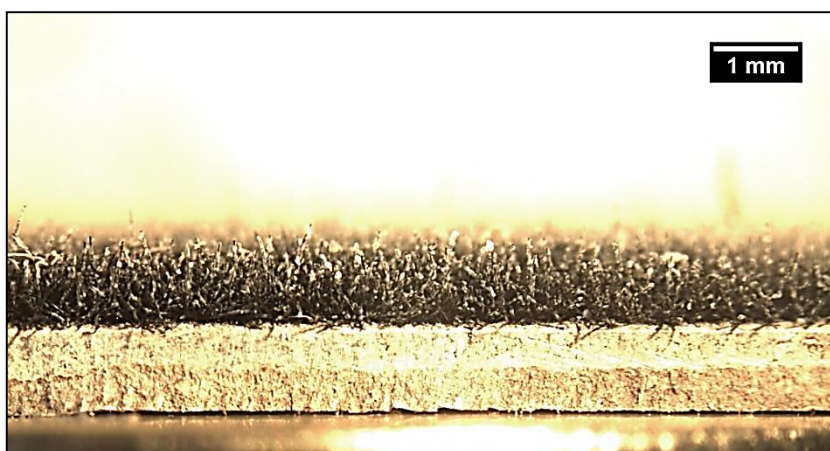


Figura 23 – Imagem da seção transversal da amostra estudada SF2, com aumento de 13,4x.
FONTE: Registrada pela autora.



Figura 24 – Imagem da seção transversal da amostra estudada SF3, com aumento de 13,4x.
 FONTE: Registrada pela autora.

A análise morfológica dos revestimentos mostra que as fibras se fixaram perpendicularmente ao substrato, como era esperado, podendo-se também verificar que existem algumas fibras maiores que destoam da média de tamanho das demais (Figura 20).

A altura dos revestimentos foi aferida através do *software ImageJ* e, a partir da análise das triplicatas, chegamos a uma altura média, conforme consta na Tabela 5.

Tabela 5 – Altura dos revestimentos SF1, SF2 e SF3.

Altura revestimento [mm]	
SF1	$0,580 \pm 0,04$
SF2	$0,796 \pm 0,06$
SF3	$1,0426 \pm 0,12$

Comparando a altura do revestimento com o comprimento da fibra utilizada para compô-lo, verificou-se que o valor da altura do revestimento foi maior em 3% a 4% do tamanho real da fibra. Esse leve aumento pode estar associado à camada de adesivo aplicada para fixar as fibras.

Também é possível verificar na imagem de topo das amostras (Figura 25) que o recobrimento com fibras ficou bastante homogêneo, não havendo falhas na cobertura.

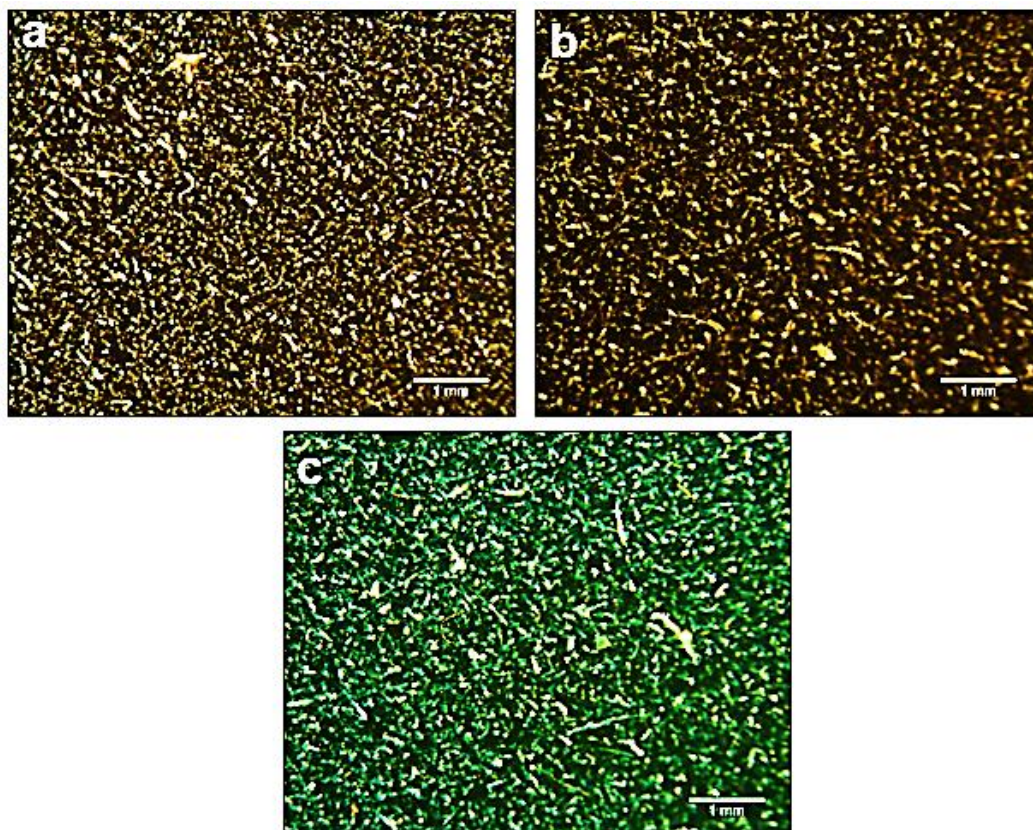


Figura 25 – Imagem de topo das amostras: (a) SF1, (b) SF2 e (c) SF3, com aumento de 20x.
FONTE: Registrada pela autora.

6.2 ANÁLISE DAS AMOSTRAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA (MEV)

Foram feitas imagens com o microscópio eletrônico de varredura, a fim de realizar a medição da densidade de fibra por área das amostras. Foram realizadas imagens com ampliação de 150 vezes, conforme apresentado na Figura 26.

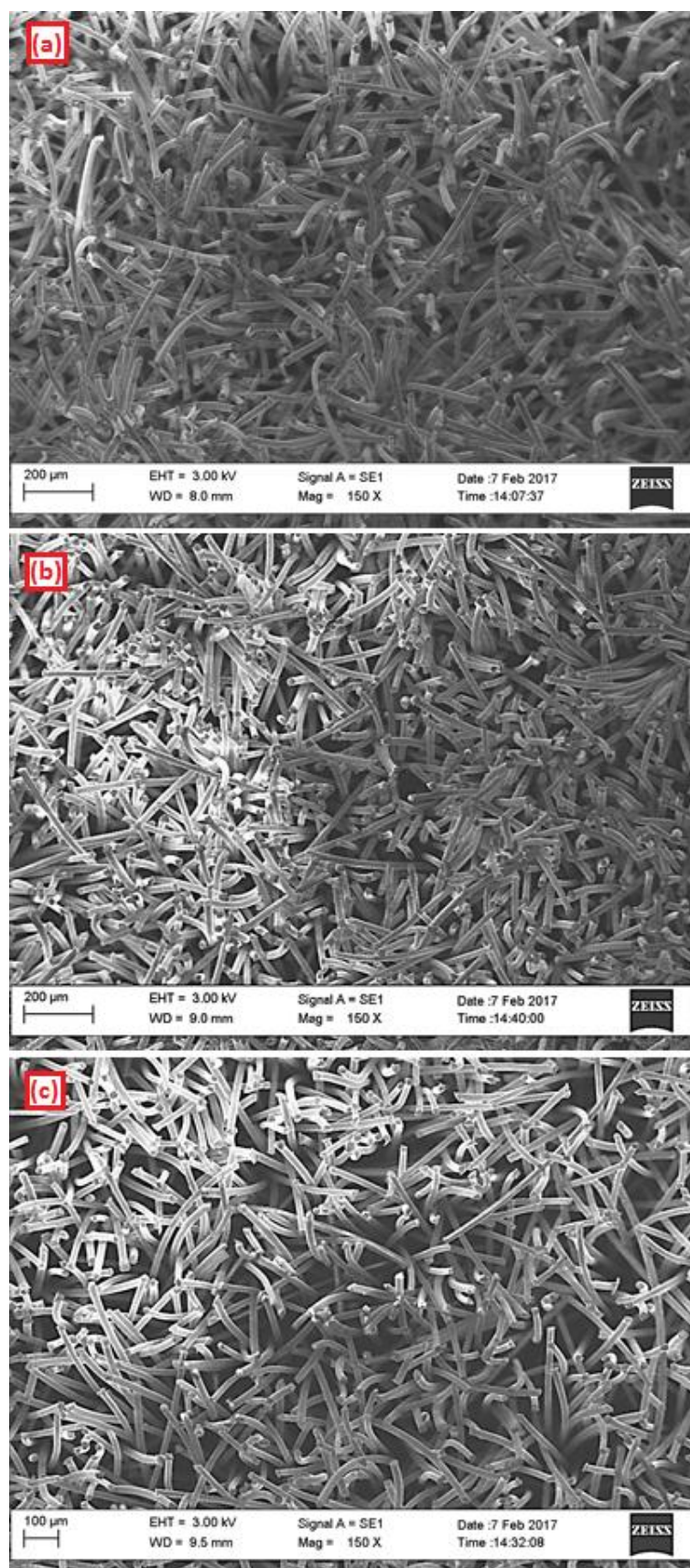


Figura 26 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras: (a) F1, (b) F2 e (c) F3, com ampliação de 150 vezes.
FONTE: registrada pela autora.

A partir da análise das imagens de topo das amostras foi calculado a densidade média de fibras por área dos revestimentos, esses valores estão descritos na Tabela 6:

Tabela 6 – Densidade de fibras por área.

Densidade de fibras [fibras/mm²]	
F1	406,3 ± 11,6
F2	343,9 ± 8,4
F3	248,3 ± 9,9

O revestimento com a Fibra F3 foi o que apresentou menor densidade de fibra por área. Observando a Figura 13 (foto das fibras), podemos notar que, com o aumento do comprimento da fibra, há uma tendência de elas apresentarem leve curvatura. Isso pode ser um fator de influência para a diferença de densidade verificada.

A partir destes dados, comparados com as propriedades das fibras estudadas, podemos dizer que, quanto maior o comprimento da fibra, menor a densidade de fibras por área. Essa diferença pode ser visualizada na Figura 22, da qual se extrai que a composição do revestimento com a Fibra F3 deixou mais espaços vazios na superfície que os revestimentos com as Fibras F1 e F2.

Abaixo, na Figura 27, seguem as imagens de topo dos revestimentos formados – SF1, SF2 e SF3. Já na Figura 28, temos uma imagem transversal do revestimento SF3 feita no microscópio eletrônico.



Figura 27 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras: (a) SF1, (b) SF2 e (c) SF3, com ampliação de 150 vezes, imagem de topo das amostras.
FONTE: registrada pela autora.



Figura 28 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra SF3, seção transversal da amostra, com ampliação de 100 vezes.
FONTE: registrada pela autora.

6.3 ÂNGULO DE CONTATO

A Figura 29 ilustra todos os ângulos de contatos (AC) que foram medidos. Além de medir o ângulo dos revestimentos, as partes que o compõem também foram testadas separadamente para comparação. Foi medido o AC do substrato puro, das amostras somente com fibra e da amostra somente com o organosilano.

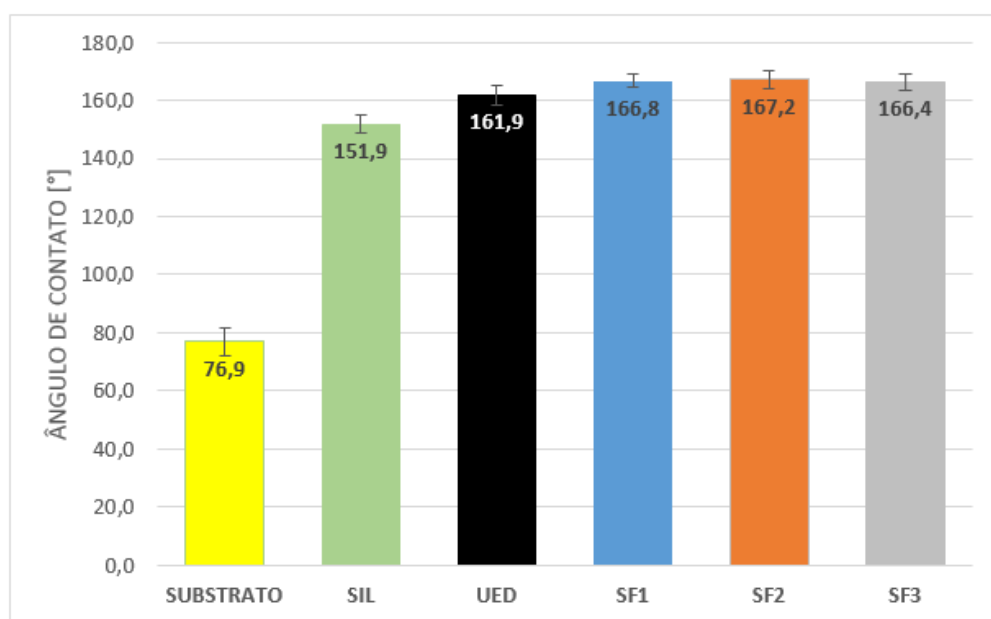


Figura 29 – Ângulo de contato médio das amostras caracterizadas: substrato; SIL: organosilano; UED: revestimento super-hidrofóbico comercial; SF1: revestimento com a fibra F1 e organosilano; SF2: revestimento com a fibra F2 e organosilano; e SF3: revestimento com a fibra F3 e organosilano. FONTE: elaborada pela autora.

Os resultados de AC mostram que o valor medido para o organosilano é de 152°, condizente com os valores fornecidos pelo fabricante e com alguns organosilanos já estudados (SHANG; ZHOU; XIAO, 2014). O ângulo de contato do substrato é 77°, o que o caracteriza como uma superfície hidrofílica, pois apresenta valores de AC abaixo de 90° (MAYSER, 2013).

Podemos observar, também, que os revestimentos de estudo e o UED tiveram valores de AC superiores em comparação ao organosilano isoladamente. Além disso, analisando os valores obtidos de AC para os revestimentos testados, podemos verificar que a aplicação das fibras – isto é, o aumento de rugosidade –, em conjunto com o organosilano, gera um aumento no valor do AC dos revestimentos. Este fato é esperado, já que as fibras geram estruturas que minimizam o contato da água com a superfície, conforme o modelo de Cassie-Baxter e segundo também observado por outros autores (BARTHLOTT et al., 2010; YAN; GAO; BARTHLOTT, 2011; PATANKAR, 2004).

Observa-se, ainda, na Figura 29, que os revestimentos testados (SF1 SF2 e SF3) tiveram valores praticamente iguais entre si, e que seus valores de AC foram maiores que o valor para o UED, mostrando que o acréscimo de rugosidade, junto à

baixa energia de superfície do organosilano, aumenta o ângulo de contato. Abaixo, na Figura 30, temos a imagem da gota de água sobre os revestimentos desenvolvidos, durante a medição do AC:



Figura 30 – Imagem da gota de água depositada sobre os revestimentos desenvolvidos (SF1, SF2 e SF3, respectivamente), durante a medida do AC.

FONTE: Registrada pela autora.

Não foi possível medir o AC para as amostras formadas só por fibras, pois as fibras, que são hidrofílicas, geram a rugosidade que amplifica a característica da superfície, deixando as amostras super-hidrofílicas. Ressalta-se que, durante o teste, a gota penetra entre as fibras quando aplicada, e, após alguns segundos, ela se espalha pela superfície da amostra, tornando impossível definir uma linha de base que possibilite medir o ângulo de contato.

6.4 ÂNGULO DE ROLAMENTO (HISTERESE)

Na Tabela 7, temos os valores medidos de ângulo de rolamento de cada amostra que foi testada. Podemos verificar, pelos valores obtidos, que os revestimentos têm ângulo de rolamento muito baixo, indicando que as superfícies testadas apresentam estado de molhamento Cassie e Baxter (1944) e são super-hidrofóbicas, já que apresentam AC acima de 150° (Figura 29). O ângulo de rolamento do substrato não consta na tabela porque a gota de água ficou aderida no substrato durante os testes.

Tabela 7 – Valores de ângulo de rolamento obtidos.

Amostras	Ângulo de rolamento [°]
UED	$1,3 \pm 0,7$
SIL	$2,9 \pm 1,8$
SF1	$4,8 \pm 2,3$
SF2	$5,2 \pm 2,3$
SF3	$5,7 \pm 2,2$

Comparando o valor dos ângulos de rolamento do organosilano e do revestimento super-hidrofóbico comercial (UED) com os revestimentos em estudo, verificamos que o acréscimo de rugosidade gerado pelas fibras aumentou o ângulo de rolamento. Esse aumento, porém, não foi suficiente para afetar a propriedade de baixa histerese dessas amostras, pois os valores de ângulo de rolamento ficaram entre 5° e 6°. De acordo com Extrand (2002), Ferrari e Benedetti (2015), para ter uma superfície super-hidrofóbica, é necessário que os valores de ângulo de rolamento sejam inferiores a 10°.

Isso pode estar associado ao fato de que a superfície das amostras com fibra é mais rugosa do que a superfície do UED, gerando menor área de contato entre a gota e a superfície. Experimentos constataram que a transição do regime de molhabilidade, de Cassie-Baxter para Wenzel ocorre a partir um dado valor crítico de espaçamento das rugosidades (EXTRAND, 2003).

6.5 VOLUME DE AR NA SUPERFÍCIE

Na Figura 31 podemos ver a camada de ar formada sobre a superfície de uma das amostras (o brilho prateado nos indica a existência da camada de ar). A Figura 32, por sua vez, apresenta os valores médios de volume de ar, por área, aprisionado na superfície de cada um dos tipos de revestimento (SF1, SF2 e SF3) e do revestimento super-hidrofóbico comercial (UED), quando submersas as respectivas amostras na água.

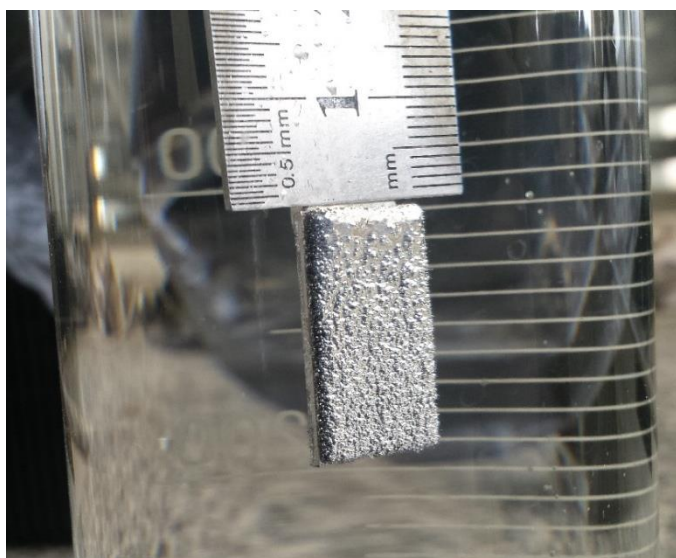


Figura 31 - Amostra do revestimento SF2 submersa na água, o brilho prateado é o indicativo da formação da camada de ar sobre a superfície.
FONTE: registrada pela autora.

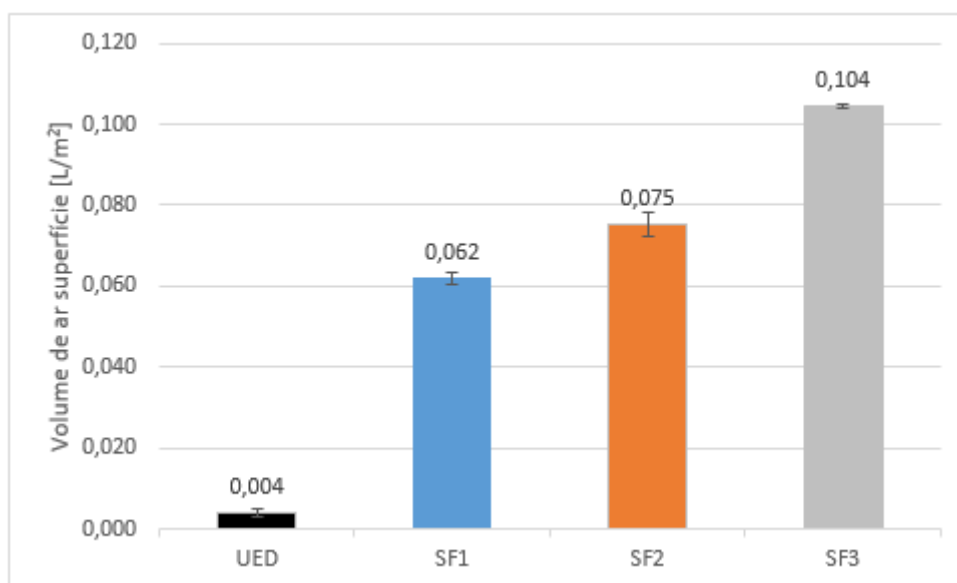


Figura 32 – Volume de ar, em L/m², aprisionado na superfície de cada revestimento testado quando submersas na água as amostras.
FONTE: elaborada pela autora.

Observando os volumes de ar aprisionado na superfície de cada revestimento estudado (Figura 32), vê-se que o revestimento SF3 apresenta maior volume de ar do que o revestimento SF2; já o volume de ar do SF2 é maior que o de SF1. Isso pode estar associado à altura e à densidade de fibras dos revestimentos: quanto maior a

altura das fibras e quanto menor a densidade delas na amostra, maior foi o volume de ar preso.

Como visto antes – na Tabela 5 –, a altura do revestimento SF3 equivale ao dobro da altura do revestimento SF1; por sua vez, a altura do revestimento SF2 equivale a cerca de 140% da altura do revestimento SF1. Com isso, o volume de ar aprisionado na superfície de SF2 e SF3 também deveria corresponder, teoricamente, a essa mesma proporção (ou até mesmo ser maior, já que a densidade de fibras é menor com o aumento da altura da fibra).

Isso não ocorreu, contudo, provavelmente devido à diferença de densidade de fibras por área verificada em cada revestimento. Uma densidade menor de fibras por área gera mais espaços entre as fibras na superfície, fazendo com que o revestimento sofra maior pressão em contato com a água e a interface fique mais curvada, enquanto a camada de ar acaba sendo menor (já que a linha da interface ar/água não é linear, e sim curvada entre as fibras).

Desse modo, o volume de ar dos revestimentos SF2 e SF3 é pouco menor do que o esperado, fazendo com que o volume de ar acabe sendo menor na amostra. Seguem, na Tabela 8, os dados para comparação:

Tabela 8 – Comparação do volume de ar, densidade de fibra e altura dos revestimentos.

Amostra	Volume de ar [L/m²]	Densidade de fibras [fibras/mm²]	Altura revestimento [mm]
UED	0,004 ± 0,001	-	-
SF1	0,062 ± 0,001	406,3 ± 11,6	0,580 ± 0,04
SF2	0,075 ± 0,003	343,9 ± 8,4	0,796 ± 0,06
SF3	0,104 ± 0,001	248,3 ± 9,9	1,0426 ± 0,12

Os valores de volume de ar aprisionado nos revestimentos SF1, SF2 e SF3 ficaram abaixo dos valores medidos para quatro tipos diferentes de folhas de *Salvinia*, onde são relatados valores entre 0,15 e 1 L/m² (MAYSER et al., 2014). Provavelmente essa diferença possa estar relacionada ao fato de a densidade por área dos revestimentos ser muito maior do que a densidade de tricomas das *Salvinias* (Tabela 1).

Apesar disso, ao se comparar os revestimentos SF1, SF2 e SF3 com o revestimento super-hidrofóbico comercial *Ultra Ever Dry* (UED), os volumes obtidos superaram em mais de 15 vezes aquele apresentado com o UED, mostrando que o revestimento desenvolvido é bastante efetivo como superfície retentora de camada de ar.

6.6 AVALIAÇÃO DO ARRASTO HIDRODINÂMICO

Para estudar o efeito do arrasto hidrodinâmico nos revestimentos preparados, foi analisada a taxa de redução de arrasto (RA), que pode ser calculada pela seguinte equação (8):

$$\% \text{ de RA} = (F_a - F_{ar}) / F_a \times 100\% \quad \text{Equação 8}$$

Onde, F_a e F_{ar} representam os valores de arraste (em N) do corpo de prova sem revestimento e do corpo de prova com revestimento, respectivamente. Cada amostra tinha uma triplicata e foi testada três vezes, sendo anotada a média.

Inicialmente, foram feitos testes com corpos de prova revestidos só com fibra e, a partir dos resultados obtidos, verificou-se que a força de arrasto, quando comparada com o corpo de prova referência (isto é, sem revestimento), tem o seu valor aumentado em mais de 14% para as três fibras. Isso nos mostra que a rugosidade sozinha gera mais atrito.

Esse aumento foi verificado nas cinco velocidades testadas (Figura 33). Para a fibra F1, os valores variaram de 14% a 24%; a fibra F2, de 24% a 29%; e a fibra F3, de 26% a 37%.

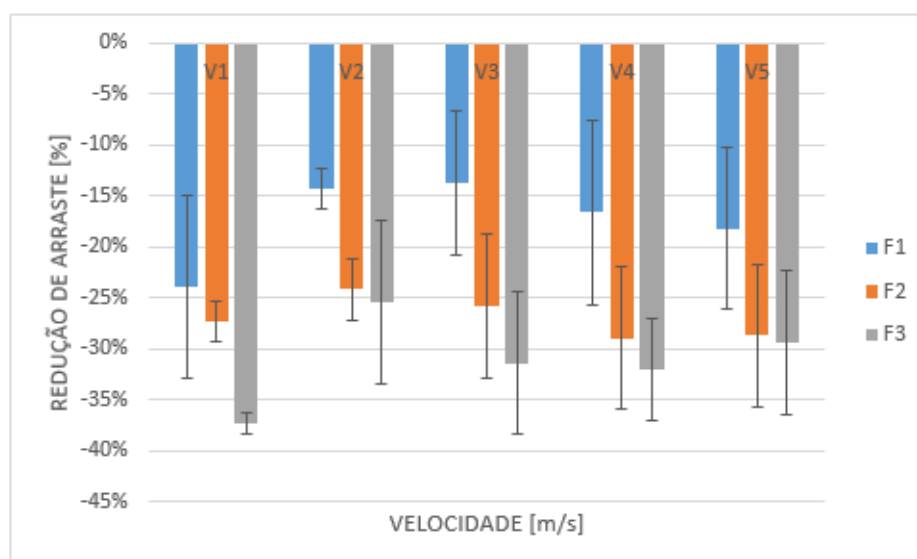


Figura 33 – Gráfico de redução de arraste para as amostras de F1, F2 e F3.
 FONTE: elaborada pela autora.

Este aumento de arrasto é esperado, já que as fibras são hidrofílicas, fazendo com que a água penetre entre elas, o que gera mais arrasto.

Também foi verificado que, quanto maior a altura do revestimento – isto é, quanto maior o comprimento da fibra –, maior é o atrito gerado e maior é a força de arrasto.

Comparando o arrasto da amostra com Fibra F1, da amostra com o revestimento SF1, e do corpo de prova de referência (Figura 34), podemos observar que a aplicação do organosilano gera uma diferença substancial na força de arrasto.

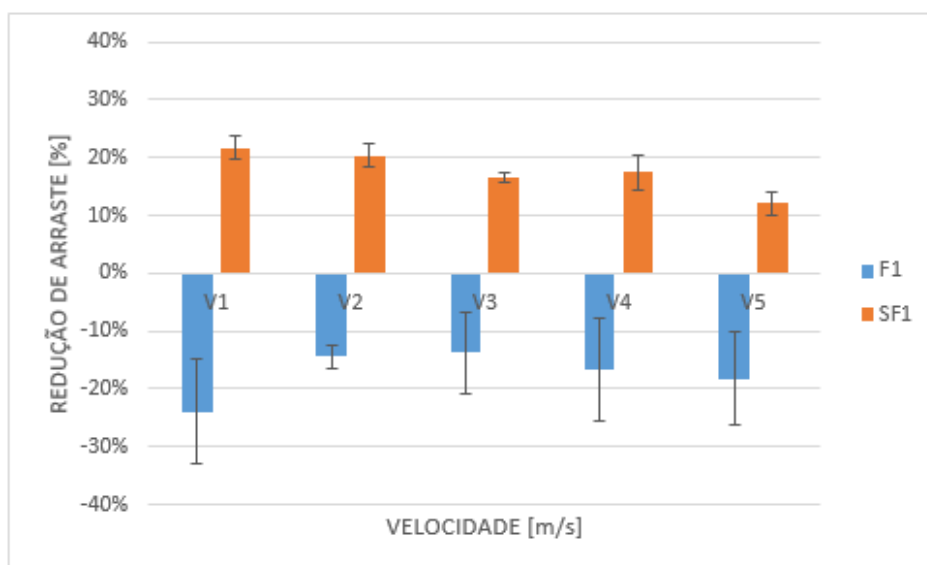


Figura 34 – Valores da redução de arraste produzida pelos revestimentos F1 e SF1 em comparação a amostra referência.

FONTE: elaborado pela autora.

O organosilano torna a superfície super-hidrofóbica e, juntamente com as fibras, forma uma camada de ar na superfície do revestimento, gerando menos atrito entre o revestimento e a água.

Isso ocorre porque o atrito entre água e ar é menor do que o atrito da água com a superfície da amostra, fazendo com que a diferença entre as forças de arrasto apresentadas nessas duas superfícies (F1 e SF1) seja de 31% a 46%. Por isso, a estabilidade termodinâmica da camada de ar é de importância crítica para aplicações de superfícies super-hidrofóbicas, porque, quando as fibras da superfície são preenchidas com água, a superfície perde as suas propriedades repelentes de água e pode tornar-se mais rugosa do que as superfícies lisas, gerando mais atrito.

Para as amostras com Fibra F2 e com o revestimento SF2, essa diferença de força de arrasto sobe para valores entre 40% e 55% (Figura 35); entre as amostras com Fibra F3 e com o revestimento SF3, este valor fica entre 41% e 67% (Figura 36).

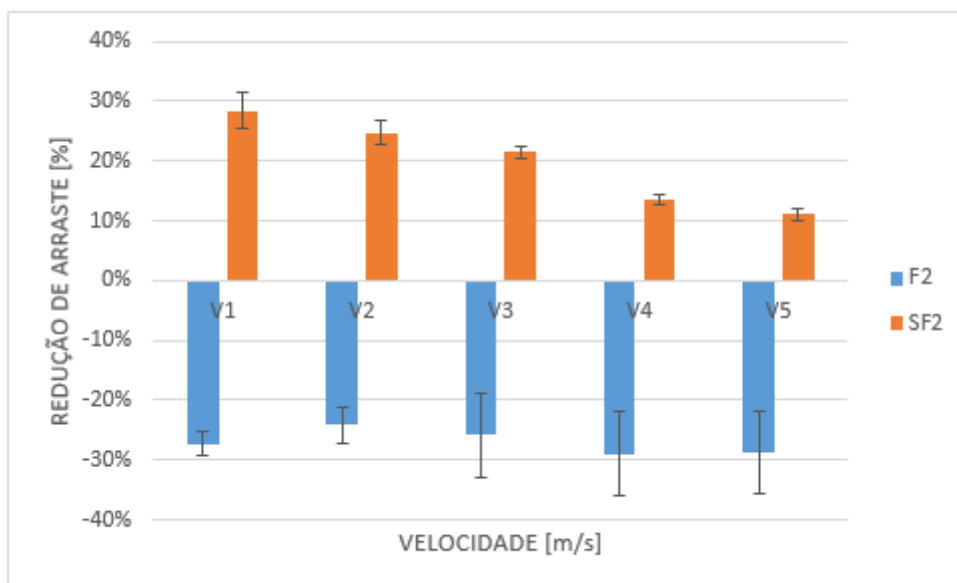


Figura 35 – Valores da redução de arraste produzida pelos revestimentos F2 e SF2 em comparação a amostra referência.

FONTE: elaborada pela autora.

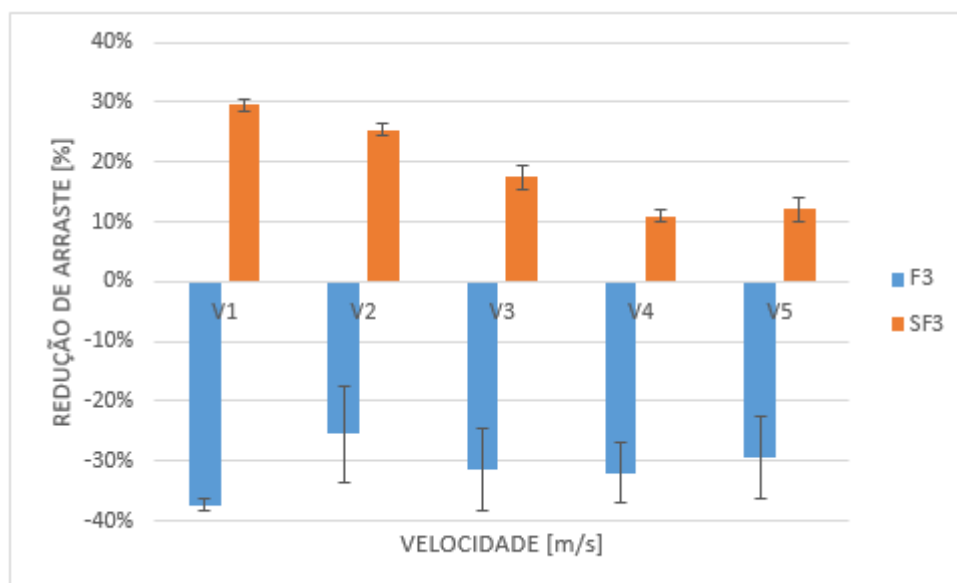


Figura 36 – Valores da redução de arraste produzida pelos revestimentos F3 e SF3 em comparação a amostra referência.

FONTE: elaborada pela autora.

Esses valores, como já foi dito, mostram que o aumento do comprimento da fibra gera um aumento na força de arrasto, mas, se a superfície estiver recoberta com o organosilano, as fibras maiores apresentaram melhores valores de redução de

arrasto. Isso pode estar associado ao maior volume de ar preso na superfície do revestimento SF3.

Comparando os três revestimentos (SF1, SF2 e SF3) entre si, podemos verificar que os três obtiveram bons resultados de redução de arrasto: todos com redução de arrasto superior a 10%, sendo que o revestimento SF3 chegou a 30% de redução de arrasto.

A camada de ar aprisionada nas fibras foi considerada como o principal fator para o comportamento de redução de arrasto, e os revestimentos com maior camada de ar tiveram melhores resultados. Como já vimos, o contato ar-líquido substitui o contato sólido-líquido, e um deslizamento efetivo é gerado na interface de contato, reduzindo a fricção sólido-líquido. Assim, o arraste do revestimento é menor que o da superfície sem revestimento. E uma fração de ar maior resultará em maior redução de arrasto (WANG et al., 2017).

Ou seja, todos os revestimentos alcançaram redução do valor do arrasto quando comparados com a amostra referência, e essa redução se manteve em todas as velocidades testadas. Estas medidas estão dentro da faixa de valores encontrados na literatura, onde são relatados valores entre 9% e 50% de redução da força de arraste hidrodinâmico em superfícies super-hidrofóbicas (DONG et al., 2013; BARTHLOTT et al., 2010).

Os melhores valores de redução de arrasto são os apresentados pelo revestimento SF3, e aparecem nas velocidades mais baixas (V1 e V2). A partir do momento em que se aumentou a velocidade, tais valores foram decrescendo e ficaram bem próximos para os três revestimentos.

Conforme consta na Figura 37, verificou-se que o revestimento super-hidrofóbico comercial (UED) apresentou redução de arrasto quando comparado com o corpo de prova de referência, apresentando reduções de 15% a 23%, estes valores foram similares aos do revestimento SF1 e à medida em que se aumentou a velocidade, o revestimento apresentou menores valores de arrasto.

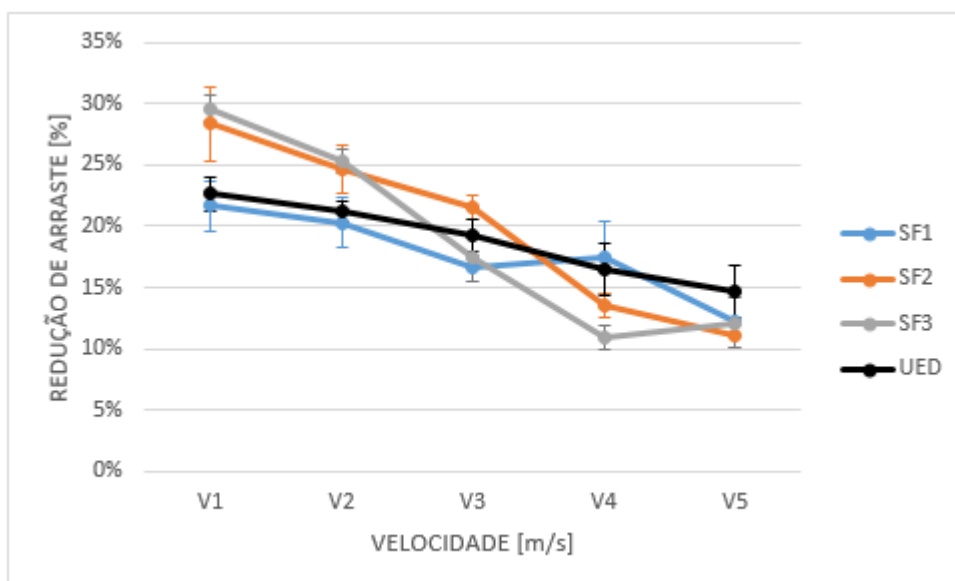


Figura 37 – Valores de redução de arraste produzidos pelos revestimentos testados: SF1, SF2, SF3 e UED.

FONTE: elaborada pela autora.

Através da Figura 37, também é possível comparar a redução de arrasto produzida pelos revestimentos SF1, SF2 e SF3 com a redução do revestimento super-hidrofóbico comercial (UED).

Podemos verificar, no que tange ao UED, um comportamento semelhante ao dos revestimentos testados neste estudo. Todos eles, com o aumento da velocidade do fluxo, tiveram diminuição da redução de arrasto. Isto é esperado pois a força de arrasto é dependente da velocidade. De acordo com a equação da força de arrasto, o arrasto aumenta com o aumento da velocidade (FRENCH, 1970). Isso também pode ser observado no trabalho de Aljallis *et al.* (2013); Park, Park e Kim (2013); e Bidkar *et al.* (2014).

Um problema intrínseco das superfícies artificiais retentoras de ar formadas por fibras ou por rugosidades estruturadas diz respeito às áreas das bordas. Há, portanto, um ponto fraco no revestimento, que potencialmente permite que o ar escape. Isso não ocorre na *Salvinia*, cujos tricomas diminuem gradualmente de altura em direção à margem da folha, tendo uma transição suave. Este "efeito de borda" é, provavelmente, o responsável por manter uma camada de ar inteira sobre a folha quando ela está submersa na água (MAYSER *et al.*, 2014).

Comparando a redução de arraste produzida pelos revestimentos SF1, SF2 e SF3 (através da Figura 35), pode-se observar duas tendências entre os revestimentos. Nas velocidades V1, V2 e V3, podemos afirmar que SF3 e SF2 tiveram os melhores resultados de redução de arrasto, e isso deve estar associado à maior camada de ar presente no revestimento. A partir da velocidade V4, estes mesmos revestimentos têm uma queda nos valores, quando comparados com o SF1. Isso pode ser ocasionado pela perda do efeito da camada de ar das superfícies testadas.

Quando o ar é diminuído, o arrasto aumenta mesmo se a superfície for super-hidrofóbica. Esse fenômeno prova que a camada de ar desempenha um papel crucial para a redução de arrasto na superfície super-hidrofóbica com microestruturas aleatórias (DU et al., 2017).

A perda de ar retido (isto é, a transição de Cassie para Wenzel), quando a estrutura da superfície ainda está preservada, implica uma perda significativa de super-hidrofobicidade. Isso acontece quando a pressão da água excede um valor crítico, P_c (pressão crítica), empurrando a água para as ranhuras de tamanho nano-micro e causando o desaparecimento do ar aprisionado (FERRARI; BENEDETTI, 2015).

Outro fator pode ser a densidade de fibras nas amostras, pois, quanto maior a densidade, maior a resistência do revestimento à pressão da água. Por isso, o SF1, nas velocidades maiores, conseguiu melhor resultado que SF2 e SF3.

Quando a camada de ar é eliminada, a superfície com microestruturas entrará em contato direto com a água. O efeito de deslizamento na interface ar-água será substituído pela condição de não deslizamento na parede. Em comparação com a super-hidrofobicidade da superfície, o efeito de rugosidade das microestruturas aleatórias se tornará dominante sem a interface da água do ar e a força de arrasto aumentará. O efeito de redução de arrasto irá se recuperar quando a camada de ar for suprida novamente, contanto que a superfície possa manter uma morfologia fina e expansiva da interface ar-água.

No geral, somente quando a interface ar-água existe, a superfície super-hidrofóbica mostrará o efeito de redução de arrasto, caso contrário, a superfície mostrará um efeito crescente de arrasto, especialmente em altos fluxos de velocidade (DU et al., 2017).

6.7 AVALIAÇÃO DA APARAGEM DAS FIBRAS E DO TESTE DE ARRASTE HIDRODINÂMICO

A Tabela 9 apresenta os valores de AC, ângulo de deslize e altura do revestimento SF3, antes e depois de ter suas pontas cortadas. Esse teste foi realizado somente no revestimento SF3 devido aos valores obtidos nos ensaios anteriores, já que este revestimento apresentou o maior volume de ar na sua superfície e a maior redução da força de arraste.

Tabela 9 – Valores do revestimento SF3 antes e após o corte do topo das fibras (NSF3).

	AC [°]	Ângulo de rolamento [°]	Altura revestimento [mm]
SF3	166,4 ± 2,81	5,7 ± 2,2	1,0426 ± 0,12
NSF3	151,9 ± 4,8	17,5 ± 7,34	0,866 ± 0,06

A partir dos dados de AC, podemos verificar que o revestimento teve seu AC reduzido, mas seguiu super-hidrofóbico (pois seu valor ficou acima de 150°).

Já a média do ângulo de rolamento foi de 17,5°. Uma das possíveis causas desse aumento é o fato de que o revestimento passou a ter alguns pontos hidrofílicos na sua superfície, o que acaba prendendo a gota de água (e isso condiz com o objetivo do teste).

Comparando com a *Salvinia molesta*, o revestimento teve valor de histerese baixo, já que aquela apresenta, de acordo com Steigleder (2010), valor de histerese de 60°, enquanto Zheng et al. (2018) diz que esse valor é acima de 90°, justamente devido às pontas hidrofílicas. Isso pode ter ocorrido devido ao fato de os tricomas da *Salvinia molesta* apresentarem diâmetro muito maior do que os das fibras estudadas (ver Tabela 1 e Tabela 2).

Através das imagens do microscópio ótico e do eletrônico, podemos fazer uma análise morfológica da amostra aparada (Figuras 38 e 39).

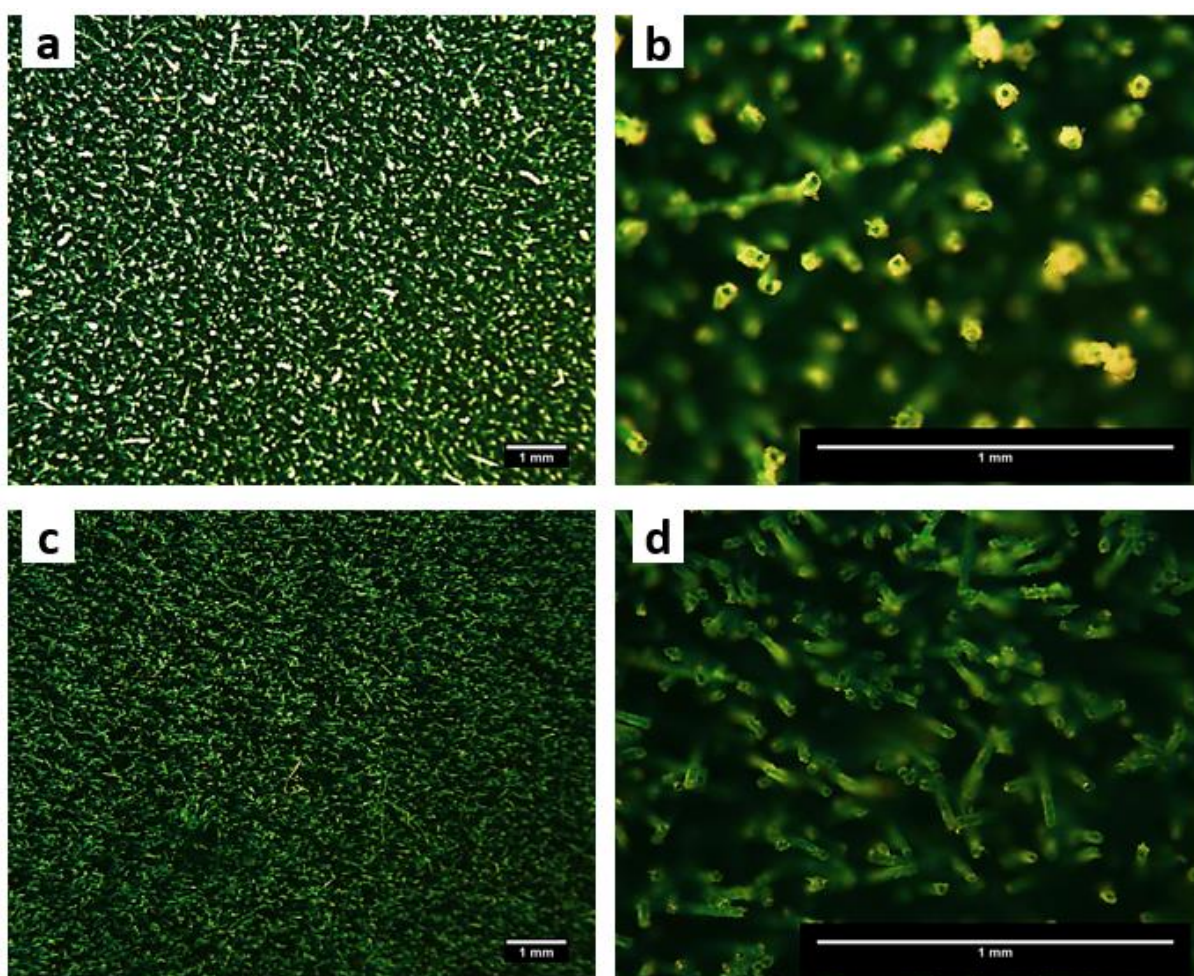


Figura 38 - Imagem de topo da amostra SF3 antes e depois de ser aparada: as fotografias (a) e (b) mostram o revestimento SF3 com aumento de 13,4x e 80x, respectivamente; (c) e (d), por sua vez, consistem no revestimento SF3 com as fibras aparadas (NSF3), com au
FONTE: Registrada pela autora.

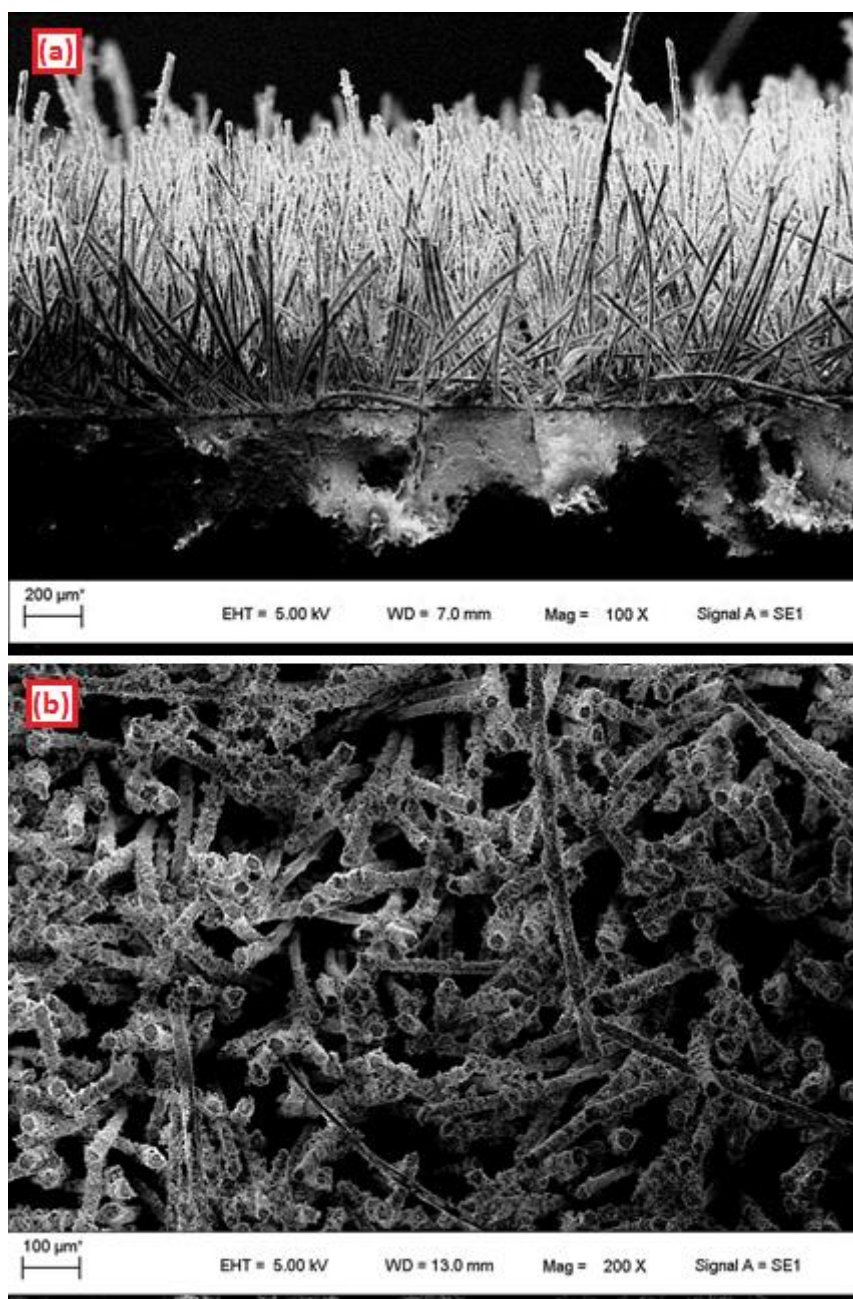


Figura 39 - Imagens feitas com microscópio eletrônico da amostra aparada (NSF3): (a) seção transversal com ampliação de 100 vezes e (b) imagem de topo da amostra NSF3, com ampliação de 200 vezes.

FONTE: Registrada pela autora.

Podemos verificar que existe uma diminuição na quantidade de organosilano preso as fibras – Figura 27, (c) – e que as pontas das fibras ficaram aparentes; por isso, esta amostra teve um menor ângulo de contato e menor ângulo de rolamento.

Após a caracterização do revestimento aparado, foi realizado o teste de arrasto hidrodinâmico. A Figura 40 traz o gráfico com a comparação dos valores calculados de redução de arrasto (RA) para o revestimento SF3 e NSF3.

Podemos verificar que o revestimento, após a aparagem, conseguiu valores de RA de 8% a 16%, não se mostrando tão efetivo quanto o SF3, que teve valores maiores em todas as velocidades.

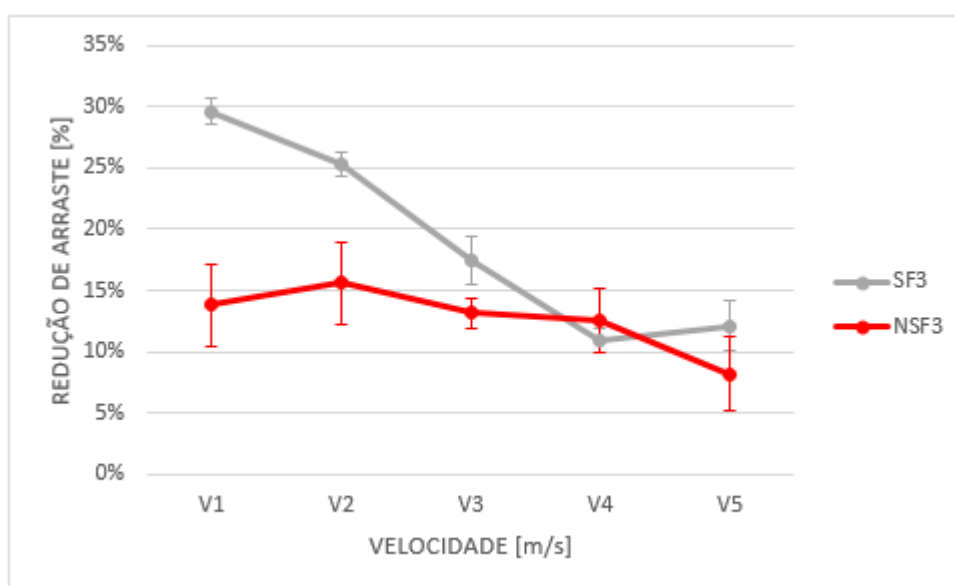


Figura 40 – Comparação dos valores da redução de arrasto medidos para os revestimentos SF3 e NSF3.

FONTE: elaborada pela autora.

Essa redução pode ter ocorrido porque a camada de ar pode ter diminuído de tamanho após as fibras terem sido cortadas, e, com isso, diminuído o seu efeito. Também pode ser que, durante a aparagem, o atrito com a lâmina tenha retirado um pouco de organossilano, diminuindo o ângulo de contato. Podemos verificar também que a amostra aparada teve valores mais uniformes com o aumento da velocidade, não apresentando mudanças bruscas nos valores de RA, como a amostra SF3.

Como já dito anteriormente, um grande problema desses revestimentos são as bordas, já que a perda de bolhas de ar pelas bordas pode afetar o desempenho dos revestimentos em maiores velocidades.

A aparagem foi realizada com o intuito de mimetizar a *Salvinia molesta*, a qual consegue reter uma camada de ar por longos períodos de tempo (sendo que um dos grandes problemas dos revestimentos possuidores de camada de ar é a curta duração dela). Neste teste, conseguimos mimetizar a *Salvinia*, mas não conseguimos obter resultados tão bons de redução de arrasto.

7 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no desenvolvimento e caracterização de revestimento super-hidrofóbico retentor de camada de ar e na análise de redução de arrasto permitem inferir as seguintes conclusões:

a) Quanto ao desenvolvimento e caracterização dos revestimentos:

- É possível produzir um revestimento super-hidrofóbico retentor de camada de ar através da mimetização da planta do gênero *Salvinia*.
- Todos os revestimentos testados se mostraram super-hidrofóbicos, pois tiveram bons resultados nos ensaios de ângulo de contato e ângulo de rolamento, com valores bastante semelhantes.
- A Fibra F3 foi a que obteve os melhores resultados no ensaio de caracterização da camada de ar, apresentando maior volume de ar por área. Isso ocorreu devido ao fato de que tais fibras têm maior comprimento e apresentaram menor densidade por área de superfície, gerando, com isso, revestimento com altura maior.

b) Quanto ao teste de arrasto hidrodinâmico:

- No ensaio de arrasto hidrodinâmico, os três revestimentos testados obtiveram redução de arrasto, sendo que o melhor resultado foi com o revestimento formado pela Fibra F3, cuja redução atingiu 30%. Os resultados demonstram que um filme contínuo de ar sobre superfícies super-hidrofóbicas desempenha um papel importante na redução do arrasto. A camada de ar mantida deve ser mais espessa do que a rugosidade da superfície super-hidrofóbica para eliminar o efeito da rugosidade.

c) Quanto à aparagem do revestimento SF3 e respectivo teste de arrasto hidrodinâmico:

- É possível reproduzir um revestimento super-hidrofóbico com pontos hidrofílicos e que reteve ar na sua superfície.
- No ensaio de arrasto hidrodinâmico, a amostra aparada (NSF3) apresentou valores inferiores de redução de arrasto comparada com a amostra sem as pontas cortadas (SF3), isso ocorreu possivelmente

devido a diminuição da camada de ar mas ainda assim foi possível observar valores que estão dentro da faixa de valores encontrados na literatura (DONG et al., 2013).

- É possível observar nos resultados do teste de arrasto hidrodinâmico que os valores obtidos pela amostra aparada (NSF3) não apresentaram variações drásticas com o aumento da velocidade do fluxo do canal em relação a amostra não aparada (SF3), nos levando a concluir que a amostra com as pontas hidrofílicas apresentou uma maior estabilidade da camada de ar.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o tempo de permanência da camada de ar retida sobre a superfície do revestimento.
- Verificar qual são a altura e a densidade de fibras ideais para que as fibras de nylon suportem a pressão da água.
- Desenvolver um revestimento que contenha pelo menos duas fibras de alturas distintas e avaliar a capacidade de permanência da camada de ar e sua resistência à pressão.
- Desenvolver estudos mais aprofundados sobre um revestimento super-hidrofóbico, formado de fibras com pontos hidrofílicos no seu topo, e avaliá-lo em relação à sua molhabilidade, à sua capacidade de retenção de ar a longo prazo e à redução de arrasto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMADZADEHTALATAPEH, M.; MOUSAVI, M. A Review on the Drag Reduction Methods of the Ship Hulls for Improving the Hydrodynamic Performance. **International Journal of Maritime Technology**, Iran, v.4, p.51-64, summer 2015.

ALJALLIS, E. et al. Experimental study of skin friction drag reduction on superhydrophobic flat plates in high Reynolds number boundary layer flow. **Physics of Fluids**, v. 25, ed. 02, 5103, Feb. 2013.

BAI, F. et al. Biomimetic “Water Strider Leg” with Highly Refined Nanogroove Structure and Remarkable Water-Repellent Performance. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, ed. 18, p. 16237–16242, Aug. 2014.

BALASUBRAMANIAN, A.K.; MILLER, A.C.; REDINIOTIS, O.K. Microstructured Hydrophobic Skin for Hydrodynamic Drag Reduction. **AIAA Journal**, Texas, v. 42, ed. 2, p. 411-414, Feb. 2004.

BALMERT, A. et al. Dry Under Water: Comparative Morphology and Functional Aspects of Air-Retaining Insect Surfaces. **Journal of Morphology**, Bonn, v. 272, p. 442–451, Feb. 2011.

BARTHLOTT, W.; NEINHUIS, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. **Planta**, Bonn, v. 202, p.1–8, April 1997.

BARTHLOTT, W. et al. The Salvinia Paradox: Superhydrophobic Surfaces with Hydrophilic Pins for Air Retention Under Water. **Advanced Materials**, Bonn, v. 22, p. 2325–2328, April 2010.

BARTHLOTT, W. et al. Classification of trichome types within species of the water fern *Salvinia*, and ontogeny of the egg-beater trichomes. **Botany**, Bonn, v. 87, ed. 9, p. 830-836, Sept. 2009.

BARTHLOTT, W.; MAIL, M.; NEINHUIS, C. Superhydrophobic hierarchically structured surfaces in biology: evolution, structural principles and biomimetic applications. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, Bonn, v. 374, ed. 2073, Aug. 2016.

BENYUS, J. **Biomimicry**: Innovation Inspired by Nature. 1st ed. New York: William & Company, 1997.

BIDKAR, R.A. et al. Skin-friction drag reduction in the turbulent regime using random-textured hydrophobic surfaces. **Physics of Fluids**, New York, v. 26, 085108, Aug. 2014.

BHUSHAN, B. **Introduction to tribology**. New York: Wiley, 2002.

BHUSHAN, B. **Nanotribology and Nanomechanics I—Measurement techniques, II—Nanotribology, biomimetics, and industrial applications**. 3rd ed. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011a.

BHUSHAN, B. **Principles and applications of tribology**. New York: Wiley, 1999.

BROCKWAY, L.; BERRYMAN, L.; TAYLOR, H. Nonsolvent-induced phase separation synthesis of superhydrophobic coatings composed of polyvinylidene difluoride microspheres with tunable size and roughness. **Progress in Organic Coatings**, Berkeley, v. 119, p. 230–238, June 2018.

BUYL, D.F. Organo-Functional Silanes. In: Roger De Jaeger and Mario Gleria, editor. **Inorganic Polymers**. [s.l.]: Nova Science Publishers, 2007. Chapter 2, p. 88-93.

CAREY, V. P. **Liquid-Vapor Phase Change Phenomena**: an introduction to the thermophysics of vaporization and condensation processes in heat transfer equipment. 1st ed. Washington: Taylor & Francis ed., 1992;

CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S. Wettability of Porous Surfaces. **Transactions of the Faraday Society**, v. 40, p. 546-551, June 1944.

CECCIO, S. L.; MÄKI HARJU, S. A. **Air Lubrication Drag reduction on Great Lakes Ships**. Arbor: Department of Naval Architecture and Marine Engineering, 2012. 24 f. Relatório final.

CERMAN, Z.; STRIFFLER, B.F.; BARTHOLOTT, W. Dry in the water: the superhydrophobic water fern *Salvinia*—a model for biomimetic surfaces. In: Gorb SN, editor. **Functional surfaces in biology**: little structures, Vol. 1. Berlin: Springer, 2009. Chapter 6, p. 97–112.

DE GENNES, P. G.; BROCHARD-WYART, F. B.; QUÉRÉ, D. **Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves**. 1st ed. New York: Springer Science & Business Media, 2004.

DIMITRAKELLIS, P.; GOGOLIDES, E. Atmospheric plasma etching of polymers: A palette of applications in cleaning/ashing, pattern formation, nanotexturing and superhydrophobic surface fabrication. **Microelectronic Engineering**, Attiki, v. 194, p. 109–115, July 2018.

DITSCHKE, P. et al. Elasticity of the hair cover in air-retaining Salvinia surfaces. **Applied Physics A**, Bonn, v. 121, p. 505–511, Aug. 2015.

DONG, H. et al. Extraordinary drag-reducing effect of a superhydrophobic coating on a macroscopic model ship at high speed. **Journal of Materials Chemistry A**, v.1, p. 5886–5891, May 2013.

DU, C. et al. Durable superhydrophobic and superoleophilic filter paper for oil–water separation prepared by a colloidal deposition method. **Applied Surface Science**, Beijing, v. 313, p. 304–310, Sept. 2014.

DU, P. et al. Maintenance of air layer and drag reduction on superhydrophobic surface. **Ocean Engineering**, Xian, v. 130, p. 328–335, Jan. 2017.

DURRET, J. et al. Superhydrophobic polymeric films with hierarchical structures produced by nanoimprint (NIL) and plasma roughening. **Applied Surface Science**, Grenoble, v. 445, p. 97–106, July 2018.

EXTRAND, C. W. Contact Angles and Their Hysteresis as a Measure of Liquid–Solid Adhesion. **Langmuir**, v. 20, p. 4017–4021, April 2004.

EXTRAND, C. Contact angle hysteresis on surfaces with chemically heterogeneous islands. **Langmuir**, v. 19, p. 3793–3796, Mar. 2003.

EXTRAND, C.W. Model for Contact Angles and Hysteresis on Rough and Ultraphobic Surfaces. **Langmuir**, v. 18, p. 7991–7999, Sept. 2002.

FERRARI, M.; BENEDETTI, A. Superhydrophobic surfaces for applications in seawater. **Advances in Colloid and Interface Science**, Genova, v.222, p. 291–304, Aug. 2015.

FORSMAN, N. et al. Layer-by-layer assembled hydrophobic coatings for cellulose nanofibril films and textiles, made of polylysine and natural wax particles. **Carbohydrate Polymers**, Finland, v. 173, p. 392–402, Oct. 2017.

FRAUNHOFER CENTER FOR MARITIME LOGISTICS AND SERVICES CML. **Fraunhofer**. Disponível em: <<https://newsletter.fraunhofer.de/viewonline2/14550/115/1/rVc2ubdp/VGD2vMRPta/1>>. Acesso em: 10 de Julho 2018.

FRENCH, A. P. **Newtonian Mechanics** (The M.I.T. Introductory Physics Series). 1st ed. New York: W. W. Norton & Company Inc., 1970.

FÜRSTNER, R.; BARTHLOTT, W. Wetting and Self-Cleaning Properties of Artificial Superhydrophobic Surfaces. **Langmuir**, Bonn, v. 21, p. 956-961, June 2005.

GUO, Z.; LIU, W.; SU, B. Superhydrophobic surfaces: From natural to biomimetic to functional. **Journal of Colloid and Interface Science**, Namur, v. 353, p. 335–355, Jan. 2011.

HOUWARD, M. **Revêtements sol-gel TiO₂-SiO₂ naturellement super-hydrophiles visant à développer des surfaces à nettoyabilité accrue**. 2009. 229 f. Tese (doutorado) - Mécanique. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, França, Nov. 2009.

HUNT, J.; BHUSHAN, B. Nanoscale biomimetics studies of *salvinia molesta* for micropattern fabrication. **Journal of Colloid and Interface Science**, Columbus, v. 363, p. 187-192, Nov. 2011.

HSU, S.; WOAN K.; SIGMUND W. Biologically inspired hairy structures for superhydrophobicity. **Materials Science and Engineering**, Gainesville, v. 72, p. 189–201, Oct. 2011.

HWANG, H.S. et al. Facile Fabrication of Transparent Superhydrophobic Surfaces by Spray Deposition. **ACS Applied Materials & Interfaces**, Gyeonggido, v. 3, p. 2179–2183, July 2011.

IMO. **The International Maritime Organization** [Online] Disponível em: <<http://www.imo.org/MediaCentre/MeetingSummaries/MEPC/Pages/MEPC-67th-session.aspx>>. Acesso em: 28 de maio de 2018.

JIN, Y. et al. Superhydrophobic porous surface fabricated via phase separation between polyhedral oligomeric silsesquioxane-based block copolymer and polyethylene glycol. **Thin Solid Films**, Guangzhou v, 649, p. 210–218, Mar. 2018.

JULIA BERGMAN. **Task and Purpose**. Disponível em: <<https://taskandpurpose.com/navy-experimental-submarines-coating/>>. Acesso em: 12 de Julho 2018.

KOCH, K.; BHUSHAN, B.; BARTHLOTT, W. Multifunctional surface structures of plants: an inspiration for biomimetics. **Progress in Materials Science**, Bonn, v. 54, p. 137-138, Feb. 2009.

KOTHARY, P. et al. Superhydrophobic Hierarchical Arrays Fabricated by a Scalable Colloidal Lithography Approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, Gainesville, v. 487, p. 484-492, Feb. 2017.

LAFUMA, A.; QUÉRÉ, D. Superhydrophobic states. **Nature materials**, Paris, v. 2, July 2003.

LAKSHMI, R.V.; BHARATHIDASAN, T.; BASU, B. Superhydrophobic sol–gel nanocomposite coatings with enhanced hardness. **Applied Surface Science**, Bangalore, v. 257, p. 10421– 10426, Oct. 2011.

LAMOUR G. et al. Contact angle measurements using a simplified experimental setup. **Journal of chemical education**, Paris, v. 87, p. 1403-1407, Oct. 2010.

LIN, Y.; HSU, S.; CHUNG, Y. Thermal imprint techniques for preparation of superhydrophobic polymer coatings. **Surface & Coatings Technology**, Taiwan, v. 231, p. 501–506, Sept. 2013.

LEE, C.; KIM, C. Underwater Restoration and Retention of Gases on Superhydrophobic Surfaces for Drag Reduction. **Physical Review Letters**, California, v. 106, 014502, Jan. 2011.

LEE, D. et al. Nanotextured and polytetrafluoroethylene-coated superhydrophobic surface. **Thin Solid Films**, Daegu, v. 547, p. 111–115, Nov. 2013.

LUZ, A. P; RIBEIRO, P.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo revisão: Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 174-183, Jun. 2008.

MA, M.; HILL, R.M. Superhydrophobic surfaces. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, Massachusetts, v. 11, p. 193–202, Oct. 2006.

MAIL, M. et al. Bionische Reibungsreduktion: Eine Lufthülle hilft Schiffen Treibstoff zu sparen. In: **Bionik: Patente aus der Natur (ed.):** 7, Bremer Bionik-Kongress, Bremen; 2015, pp. 126 – 134.

MATERNE, T.; BUYL, F.; WITUCKI, G.L., *Organosilane Technology in Coating Applications: Review and Perspectives*. **Dow Corning Corporation**, USA, 2012.

MAYSER, M.J. *Air layers under water on the fern *Salvinia* – Stability and biomimetic applications*. 2013. 72 f. Tese (doutorado) - Faculdade de Matemática e Ciências Naturais da Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, 2013.

MAYSER, M. J.; BARTHLOTT, W. *Layers of Air in the Water beneath the Floating Fern *Salvinia* are Exposed to Fluctuations in Pressure*. **Integrative and Comparative Biology**, Liege, v. 54, 6. Ed., p. 1001–1007, Dec. 2014.

MAYSER, M. J. et al. Measuring air layer volumes retained by submerged floating-ferns *Salvinia* and biomimetic superhydrophobic surfaces. **Beilstein Journal Nanotechnology**, Liege, v. 5, p. 812–821, June 2014.

MENG, J.; LIN, S.; XIONG, X. Preparation of breathable and superhydrophobic coating film via spray coating in combination with vapor-induced phase separation. **Progress in Organic Coatings**, Xiamen, v. 107, p. 29–36, June 2017.

MOOSMANN, M. et al. Air–water interface of submerged superhydrophobic surfaces imaged by atomic force microscopy. **Beilstein Journal Nanotechnology**, Bonn, v. 8, p. 1671–1679, Aug. 2017.

MUNDO, R.D. et al. Filamentary superhydrophobic Teflon surfaces: Moderate apparent contact angle but superior air-retaining properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, Bari, v. 482, p. 175–182, Nov. 2016.

MURASE, S. et al. Structural Characteristics and Moisture Sorption Behavior of Nylon-6/Clay Hybrid Films. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, Tokyo, v. 40, p. 479–487, Jan. 2002.

NEINHUIS, C.; BARTHLOTT, W. Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces. **Annals of Botany**, Bonn, v. 79, ed. 6, p. 667–677, June 1997.

NOSONOVSKY, M.; BHUSHAN, B. **Multiscale dissipative mechanisms and hierarchical surfaces: friction, superhydrophobicity, and biomimetics**. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008a.

NOSONOVSKY, M.; BHUSHAN, B. Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, Milwaukee, v. 14, p. 270–280, Aug. 2009.

PARK, H.; PARK, H.; KIM, J. A numerical study of the effects of superhydrophobic surface on skinfriction drag in turbulent channel flow. **Physics of Fluids**, California, v. 25, ed. 11, 0815, Sept. 2013.

PATANKAR, N.A. Mimicking the Lotus Effect: Influence of Double Roughness Structures and Slender Pillars. **Langmuir**, Illinois, v. 20, p. 8209-8213, Aug. 2004.

PENG, P. et al. Fabrication of microcavity-array superhydrophobic surfaces using an improved template method. **Journal of Colloid and Interface Science**, Zhejiang, v. 395, p. 326–328, Apr. 2013.

REZAEI, S. et al. One-step chemical vapor deposition and modification of silica nanoparticles at the lowest possible temperature and superhydrophobic surface fabrication. **Chemical Engineering Journal**, Kermanshah, v. 252, p. 11–16, Sept. 2014.

SAJADINIA, S. H.; SHARIF, F. Thermodynamic Analysis of the Wetting Behavior of Dual Scale Patterned Hydrophobic Surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, Teerā, v. 344, ed. 2, p. 575-583, Jan. 2010.

SAMAH, M.A.; TAFRESHI, H.V.; GAD-EL-HAK, M. Superhydrophobic surfaces: From the lotus leaf to the submarine. **Comptes Rendus Mécanique**, Richmond, v. 340, ed. 1-2, p. 18–34, Jan. – Feb. 2012.

SCARRATT, L.; STEINER, U.; NETO, C. A review on the mechanical and thermodynamic robustness of superhydrophobic surfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, Sydney, v. 246, p. 133–152, Aug. 2017.

SHANG, Q.; ZHOU, Y.; XIAO, G. A simple method for the fabrication of silica-based superhydrophobic surfaces. **Journal of Coatings Technology and Research**, Nanjing, v. 11, ed. 4, p. 509–515, July 2014.

STALDER, A.F. et al. A Snake-Based Approach to Accurate Determination of Both Contact Points and Contact Angles. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects**, Lausana, vol. 286, pp. 92-103, Sept. 2006.

STEIGLEDER, A. P. **Estudo morfológico da planta *Salvinia molesta*: uma contribuição para a biônica e o design de produto**. 2010. 99 f. Dissertação (Mestre em Design) – Programa de Pós-Graduação em Design, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

SU, C. et al. Fabrication of three-dimensional superhydrophobic membranes with high porosity via simultaneous electrospraying and electrospinning. **Materials Letters**, Xiangtan, v. 170, p. 67–71, May 2016.

SUN, W. et al. Fabrication of polydimethylsiloxane-derived superhydrophobic surface on aluminium via chemical vapour deposition technique for corrosion protection. **Corrosion Science**, Dalian, v. 128, p. 176–185, Nov. 2017.

SUNG, Y.H. et al. Fabrication of superhydrophobic surfaces with nano-in-microstructures using UV-nanoimprint lithography and thermal shrinkage films. **Applied Surface Science**, Seoul, v. 349, p. 169–173, Sept. 2015.

WANG, F. et al. A lotus-leaf-like SiO₂ superhydrophobic bamboo surface based on soft lithography. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Hangzhou, v. 520, p. 834–840, May 2017.

WANG, S.; JIANG, L. Definition of Superhydrophobic States. **Advanced Materials**, Pequim, v. 19, p. 3423–3424, Oct. 2007.

WENG, C. et al. Fabrication of hierarchical polymer surfaces with superhydrophobicity by injection molding from nature and function-oriented design. **Applied Surface Science**, Changsha, v. 436, p. 224–233, Apr. 2018.

WENZEL, R. N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting By Water. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Pittsburgh, v. 28, ed. 8, p. 988-994, Aug. 1936.

WU, J. et al. Rinse-resistant superhydrophobic block copolymer fabrics by electrospinning, electrospraying and thermally-induced self-assembly. **Applied Surface Science**, Guangzhou, v. 422, p. 769–777, Nov. 2017.

WU, X. et al. Mechanically robust superhydrophobic and superoleophobic coatings derived by sol–gel method. **Materials and Design**, Singapura, v. 89, p. 1302–1309, Jan. 2016.

YAN, Y.Y.; GAO, N.; BARTHLOTT, W. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, Nottingham, v. 169, ed. 2, p. 80–105, Dec. 2011.

YANG, H.; JIANG, P. Scalable fabrication of superhydrophobic hierarchical colloidal arrays. **Journal of Colloid and Interface Science**, Gainesville, v.352, ed. 2, p. 558–565, Dec. 2010.

YANG, J. et al. Preparation, characterization, and properties of fluorine-free superhydrophobic paper based on layer-by-layer assembly. **Carbohydrate polymers**, Kunming, v.178, p. 228–237, Dec. 2017.

YANG, M. et al. Fabrication of superhydrophobic cotton fabric with fluorinated TiO₂ sol by a green and one-step sol-gel process. **Carbohydrate Polymers**, Guangzhou, v.197, p. 75–82, Oct. 2018.

ZHANG, C. et al. Superhydrophobic hybrid films prepared from silica nanoparticles and ionic liquids via layer-by-layer self-assembly. **Thin Solid Films**, Jinan, v. 570, p. 27–32, Nov. 2014.

ZHANG, P.; LV, F.Y. A review of the recent advances in superhydrophobic surfaces and the emerging energy-related applications. **Energy**, Shanghai, v. 82, p. 1068-1087, Mar. 2015.

ZHANG, Y. et al. Fabrication of superhydrophobic fluorine-free films on cotton fabrics through plasma-induced grafting polymerization of 1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane. **Surface & Coatings Technology**, Hangzhou, v. 276, p.16–22, Aug. 2015.

ZHENG, Y. et al. Fabrication of a superhydrophobic surface with underwater air-retaining properties by electrostatic flocking. **The Royal Society of Chemistry**, Shanghai, v. 8, ed. 20, p. 10719–10726, Mar. 2018.

ZHENG, Z. et al. Superhydrophobicity of polyvinylidene fluoride membrane fabricated by chemical vapor deposition from solution. **Applied Surface Science**, Tianjin, v. 255, ed. 16, p. 7263–7267, Apr. 2009.

ZHOU, Z.; WU X. Electrospinning superhydrophobic–superoleophilic fibrousPVDF membranesforhigh-efficiency water–oil separation. **Materials Letters**, Fargo, v. 160, p. 423–427, Dec. 2015.